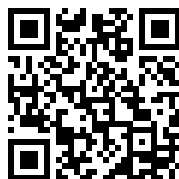


---

This is a reproduction of a library book that was digitized by Google as part of an ongoing effort to preserve the information in books and make it universally accessible.

Google™ books

<https://books.google.com>





## Informazioni su questo libro

Si tratta della copia digitale di un libro che per generazioni è stato conservata negli scaffali di una biblioteca prima di essere digitalizzato da Google nell'ambito del progetto volto a rendere disponibili online i libri di tutto il mondo.

Ha sopravvissuto abbastanza per non essere più protetto dai diritti di copyright e diventare di pubblico dominio. Un libro di pubblico dominio è un libro che non è mai stato protetto dal copyright o i cui termini legali di copyright sono scaduti. La classificazione di un libro come di pubblico dominio può variare da paese a paese. I libri di pubblico dominio sono l'anello di congiunzione con il passato, rappresentano un patrimonio storico, culturale e di conoscenza spesso difficile da scoprire.

Commenti, note e altre annotazioni a margine presenti nel volume originale compariranno in questo file, come testimonianza del lungo viaggio percorso dal libro, dall'editore originale alla biblioteca, per giungere fino a te.

## Linee guida per l'utilizzo

Google è orgoglioso di essere il partner delle biblioteche per digitalizzare i materiali di pubblico dominio e renderli universalmente disponibili. I libri di pubblico dominio appartengono al pubblico e noi ne siamo solamente i custodi. Tuttavia questo lavoro è oneroso, pertanto, per poter continuare ad offrire questo servizio abbiamo preso alcune iniziative per impedire l'utilizzo illecito da parte di soggetti commerciali, compresa l'imposizione di restrizioni sull'invio di query automatizzate.

Inoltre ti chiediamo di:

- + *Non fare un uso commerciale di questi file* Abbiamo concepito Google Ricerca Libri per l'uso da parte dei singoli utenti privati e ti chiediamo di utilizzare questi file per uso personale e non a fini commerciali.
- + *Non inviare query automatizzate* Non inviare a Google query automatizzate di alcun tipo. Se stai effettuando delle ricerche nel campo della traduzione automatica, del riconoscimento ottico dei caratteri (OCR) o in altri campi dove necessiti di utilizzare grandi quantità di testo, ti invitiamo a contattarci. Incoraggiamo l'uso dei materiali di pubblico dominio per questi scopi e potremmo esserti di aiuto.
- + *Conserva la filigrana* La "filigrana" (watermark) di Google che compare in ciascun file è essenziale per informare gli utenti su questo progetto e aiutarli a trovare materiali aggiuntivi tramite Google Ricerca Libri. Non rimuoverla.
- + *Fanne un uso legale* Indipendentemente dall'utilizzo che ne farai, ricordati che è tua responsabilità accertarti di farne un uso legale. Non dare per scontato che, poiché un libro è di pubblico dominio per gli utenti degli Stati Uniti, sia di pubblico dominio anche per gli utenti di altri paesi. I criteri che stabiliscono se un libro è protetto da copyright variano da Paese a Paese e non possiamo offrire indicazioni se un determinato uso del libro è consentito. Non dare per scontato che poiché un libro compare in Google Ricerca Libri ciò significhi che può essere utilizzato in qualsiasi modo e in qualsiasi Paese del mondo. Le sanzioni per le violazioni del copyright possono essere molto severe.

## Informazioni su Google Ricerca Libri

La missione di Google è organizzare le informazioni a livello mondiale e renderle universalmente accessibili e fruibili. Google Ricerca Libri aiuta i lettori a scoprire i libri di tutto il mondo e consente ad autori ed editori di raggiungere un pubblico più ampio. Puoi effettuare una ricerca sul Web nell'intero testo di questo libro da <http://books.google.com>

UC-NRLF



KB 732 023











ONORANZE AD ALESSANDRO VOLTA  
NEL PRIMO CENTENARIO DELLA MORTE

---

**ATTI**  
**DEL**  
**CONGRESSO INTERNAZIONALE**  
**DEI FISICI**

**11-20 SETTEMBRE 1927 - V**

**COMO - PAVIA - ROMA**

**PUBBLICATI A CURA DEL COMITATO**

**VOLUME SECONDO**

---



**BOLOGNA**  
**NICOLA ZANICHELLI**  
**MCMXXVIII**









ONORANZE AD ALESSANDRO VOLTA

NEL PRIMO CENTENARIO DELLA MORTE

UNIV. OF  
CALIFORNIA

ATTI

DEL

CONGRESSO INTERNAZIONALE  
DEI FISICI

11-20 SETTEMBRE 1927 - V

COMO - PAVIA - ROMA

PUBBLICATI A CURA DEL COMITATO

VOLUME SECONDO



BOLOGNA

NICOLA ZANICHELLI

MCMXXVIII



# Sur la rotation d'un électron qui circule autour d'un noyau

par

M. H. A. Lorentz - Haarlem

§ 1. Dans ces dernières années plusieurs physiciens, d'abord M. A. H. Compton et ensuite M. M. Goudsmit et Uhlenbeck, ont développé l'hypothèse que les électrons qui circulent dans les atomes sont animés en même temps d'une rotation autour d'un diamètre. Cette idée a été appliquée avec un succès remarquable à la théorie des lignes spectrales et le problème de l'influence réciproque des deux mouvements mérite donc bien un examen approfondi.

Malheureusement, si on aborde les calculs, on voit bientôt que la question est très compliquée. C'est pour cette raison que j'ai dû me borner à une première approximation; et c'est pour cela aussi, sans doute, que mon résultat diffère par un facteur numérique de celui qui a été obtenu par M. Thomas. Comme ce physicien je me suis laissé guider par le principe de la relativité; si on ne voudrait pas s'en servir le résultat deviendrait tout-à-fait différent.

§ 2. Rappelons d'abord la transformation fondamentale de la théorie de la relativité restreinte, la transformation de relativité, comme je l'appellerai. Elle peut être mise sous la forme suivante (la deuxième et la troisième équation étant remplacées par ...)

$$\left. \begin{aligned} x' &= x + \frac{a^2}{(a+1)c^2} v_x (xv_x + yv_y + zv_z) + av_x t \\ &\quad \dots \dots \dots \\ t' &= at + \frac{a}{c^2} (xv_x + yv_y + zv_z), \end{aligned} \right\} \quad (1)$$



où  $c$ ,  $v_x$ ,  $v_y$ ,  $v_z$  et  $a$  sont des constantes. La première est la vitesse de la lumière;  $v_x$ ,  $v_y$ ,  $v_z$  sont les composantes de la vitesse  $v$  avec laquelle l'origine des  $x$ ,  $y$ ,  $z$  se déplace dans le système  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$ ,  $t'$  et la dernière constante  $a$  la valeur

$$a = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \quad (2)$$

On voit facilement que, pour obtenir les formules inverses, celles qui expriment  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $t$  en fonctions de  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$ ,  $t'$ , il suffit d'échanger l'un contre l'autre ces deux groupes de variables, écrivant en même temps  $-v_x$ ,  $-v_y$ ,  $-v_z$  au lieu de  $v_x$ ,  $v_y$ ,  $v_z$ .

Il y a des formules de transformation correspondantes pour différentes grandeurs physiques, vitesses, accélérations etc., et ces formules font connaître aussi les expressions invariantes, c'est-à-dire celles dont les valeurs numériques ne changent pas par la transformation.

§ 3. Pour déterminer le mouvement de l'électron nous nous servirons du principe de Hamilton en prenant pour la fonction de Lagrange  $L$  une expression convenablement choisie. Le mouvement réel qu'il s'agit d'étudier sera donc comparé avec le mouvement varié qu'on en déduit en donnant aux positions des différents points de l'électron, et par conséquent à leur mouvement, des changements virtuels infiniment petits. Si toutes les variations sont nulles pour les instants  $t_1$  et  $t_2$  on a la formule

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} L dt + \int_{t_1}^{t_2} \delta W dt = 0, \quad (3)$$

dans laquelle  $\delta W$  est le travail virtuel des forces qui agissent sur le système, pour autant que ces forces ne sont pas déjà comprises dans la fonction de Lagrange.

L'équation peut nous faire connaître les forces qu'on doit faire agir pour produire un mouvement arbitrairement donné.

§ 4. La fonction de Lagrange se compose de deux parties  $L_1$  et  $L_2$ , qu'on peut distinguer comme la partie électromagnétique et la partie matérielle. Dans le calcul de  $L_1$  nous considérerons la charge de l'électron comme distribuée sur un certain volume ou sur une surface, mais il conviendra de remplacer dans la pensée cette distribution par un assemblage de points chargés, le nombre de ces points étant excessivement grand, même dans un élément de volume ou de surface.

Fixant notre attention sur un de ces points dans la position  $P$  qu'il occupe à l'instant considéré  $t$ , nous avons d'abord à déterminer les deux potentiels retardés, le potentiel scalaire  $\varphi$  et le potentiel vectoriel  $A$ , aux composantes  $A_x$ ,  $A_y$ ,  $A_z$ , que les autres charges produisent au point  $P$ . A cet effet nous cherchons pour tout autre point chargé  $Q$  la position « effective »  $Q_e$ , c'est-à-dire la position qui satisfait à la condition qu'un mobile qui en part au moment où elle est atteinte et qui se meut en ligne droite avec la vitesse  $c$ , peut arriver en  $P$  à l'instant  $t$ . Si nous désignons par  $r_e$  la distance effective  $Q_e P$ , par  $v_Q$  la vitesse du point  $Q$  dans la position  $Q_e$ , par  $v_{Qr}$  la composante de cette vitesse dans la direction  $Q_e P$  et par  $e_Q$  la charge du point  $Q$  (comme  $e_P$  sera celle du point  $P$ ), nous pouvons écrire pour les parties de  $\varphi$ , de  $A_x$ , .... qui proviennent du point  $Q$

$$\frac{e_Q}{4\pi r_e \left(1 - \frac{v_r}{c}\right)}, \quad \frac{e_Q v_x}{4\pi c r_e \left(1 - \frac{v_r}{c}\right)}, \quad \dots$$

Les sommes de ces expressions, étendues à tous les points chargés  $Q$ , nous donneront  $\varphi$ ,  $A_x$ , .... au point  $P$  et la fonction de Lagrange cherchée sera

$$- \frac{1}{2} \Sigma e_P \left[ \varphi - \frac{1}{c} (v_{Px} A_x + \dots) \right]$$

si on calcule la somme, étendue à tous les points  $P$ , pour l'instant  $t$  qu'on a choisi, et si on entend par  $v_{Px}, \dots$  les composantes de la vitesse de  $P$  à ce même instant.

Posons

$$\Psi = \frac{1 - \frac{1}{c^2} (v_{Px} v_{Qx} + \dots)}{r \left( 1 - \frac{v_r}{c} \right)} \quad (4)$$

Alors, la fonction cherchée devient

$$- \Sigma \Sigma \frac{e_P e_Q}{8\pi} \Psi, \quad (5)$$

où, bien entendu, chaque combinaison de deux points chargés fournit deux termes pour la somme finale.

Le produit

$$\Psi dt \quad (6)$$

est invariant (§ 2).

§ 5. Les vitesses  $v$  seront très petites par rapport à celle de la lumière et peuvent souvent être négligées en première approximation. On a alors, au lieu de (5)

$$- \Sigma \frac{e_P e_Q}{4\pi r}, \quad (7)$$

où  $r$  est la distance des positions simultanées de  $P$  et de  $Q$  et où chaque combinaison  $PQ$  donne lieu à un seul terme.

Considérons, par exemple, l'action mutuelle entre un noyau  $N$  à charge  $e_N$  et un électron dont le centre se trouve à la distance  $r$  du noyau, les dimensions de l'électron étant très petites par rapport à  $r$  et celles du noyau entièrement négligeables. Si les circonstances sont telles que la charge  $e$  de l'électron peut être considérée comme concentrée en son centre, la fonction de Lagrange devient simplement

$$- \frac{e_N e}{4\pi r}. \quad (8)$$

Mais il y a des cas où la distribution de la charge de l'électron n'est pas équivalente à une charge au centre, mais donne lieu encore à un moment électrique  $p$ . On doit alors ajouter à (8) un terme correspondant à l'action entre  $e_N$  et ce moment. La formule (7) donne pour ce terme, si l'on désigne par  $x, y, z$  les coordonnées du centre de l'électron,

$$-\frac{e_N}{4\pi} \left[ p_x \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{r} \right) \times \dots \right],$$

ou bien

$$p_x E_x + p_y E_y + p_z E_z, \quad (9)$$

si  $E$  est la force électrique dans le champ du noyau.

§ 6. Nous parlerons bientôt de la partie de la fonction de Lagrange qui provient de l'action entre l'électron et son propre champ électromagnétique. Mais examinons d'abord la partie matérielle  $L_2$  de cette fonction.

Il paraît très difficile, sinon impossible, de dire quelque chose de ce  $L_2$  sans faire intervenir des hypothèses spéciales sur la structure de l'électron et sur les forces intérieures qui tiennent en équilibre les actions électromagnétiques. Je supposerai donc, faute de mieux, que l'électron est formé d'une substance solide douée des propriétés d'un corps élastique. Elle sera déformée sous l'action des forces électromagnétiques et c'est précisément l'énergie potentielle de cette déformation, prise avec le signe négatif, qui nous donnera la fonction  $L_2$ .

Si la substance en question aurait une masse matérielle dans le sens ordinaire du mot,  $L_2$  contiendrait encore un terme correspondant à l'énergie cinétique. Pour simplifier nous supposerons que cette énergie est nulle ou négligeable. C'est, du reste, une restriction dont on pourrait facilement s'affranchir.

Evidemment, la nécessité de faire l'hypothèse spéciale que je viens d'énoncer, diminue de beaucoup l'intérêt que peuvent avoir les considérations qu'on va lire, et on trouvera cet intérêt moindre encore si on se place au point de

vue de la mécanique des quanta moderne. Tout au plus les formules « classiques » qui seront développées ici, pourront servir d'introduction à l'application à notre problème de la mécanique ondulatoire ou de la mécanique des matrices.

§ 7. Pour adapter les formules de l'élasticité à la théorie de la relativité on doit d'abord trouver une définition relativiste des composantes de déformation qu'on désigne ordinairement par  $x_x, y_y, z_z$  (dilatations) et  $x_x, y_y, z_z$  (glissements). Voici la manière dont on peut procéder, dans laquelle, du reste, il n'y a rien de nouveau.

Définissons la longueur d'un élément de ligne  $ds$  dans l'espace  $R_4$  à quatre dimensions  $x, y, z, t$  par la formule

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 - c^2 dt^2 \quad (10)$$

et disons que deux éléments, aux composantes  $dx, dy, dz, dt$  et  $d'x, d'y, d'z, d't$  sont perpendiculaires entre eux si

$$dx d'x + dy d'y + dz d'z - c^2 dt d't = 0.$$

Considérons un corps dont les points se meuvent avec des vitesses qui sont des fonctions continues des coordonnées. Soient  $P$  et  $Q$  deux points infiniment voisins,  $L_P$  et  $L_Q$  leur lignes d'univers,  $A_P$  le point de  $L_P$  qui correspond au temps considéré  $t$  et  $A_Q$  le point de  $L_Q$  qui est déterminé par la condition que  $A_P A_Q$  soit perpendiculaire à  $L_P$ . La longueur de  $A_P A_Q$  calculée au moyen de la formule (10) sera la mesure de la distance  $l_{PQ}$  des deux points du corps au moment  $t$ . Cette définition conduit à la formule

$$l_{PQ}^2 = (x_Q - x_P)^2 + (y_Q - y_P)^2 + (z_Q - z_P)^2 + \frac{(x_Q - x_P)v_x + (y_Q - y_P)v_y + (z_Q - z_P)v_z}{c^2 - v^2}, \quad (11)$$

dans laquelle les  $x, y, z$  représentent les coordonnées des deux points pris tous les deux à l'instant  $t$ , tandis que  $v_x, v_y, v_z$  sont les composantes de la vitesse  $v$  d'un des points, de  $P$  ou de  $Q$ .

Si  $R$  est un troisième point infiniment voisin de  $P$  et de  $Q$ , on peut calculer par des formules semblables à (11)

les longueurs  $l_{PQ}$  et  $l_{PR}$ , et dans les trois formules on peut entendre par  $v$  la vitesse du point  $P$ . Connaissant ainsi les côtés du triangle  $PQR$ , on peut en déduire par la formule trigonométrique ordinaire le cosinus de ce que nous appellerons l'angle  $\vartheta$  entre  $PQ$  et  $PR$ . On trouve de cette manière

$$l_{PQ} l_{PR} \cos \vartheta = (x_Q - x_P)(x_R - x_P) + \dots + \frac{\{(x_Q - x_P) v_x + \dots\} \{(x_R - x_P) v_x + \dots\}}{c^2 - v^2} \quad (12)$$

§ 8. Les déformations  $x_x, \dots x_y, \dots$  doivent être comptées à partir d'un état du corps qu'on peut considérer comme l'état « naturel » ou « initial ». Nous supposons que le corps est en repos dans cet état  $M_0$ . Soient  $x_0, y_0, z_0$  les coordonnées initiales; on trouve alors en vertu de l'équation (11) que la distance initiale entre les points  $P$  et  $Q$  est donnée par

$$l_{0PQ}^2 = (x_{0Q} - x_{0P})^2 + (y_{0Q} - y_{0P})^2 + (z_{0Q} - z_{0P})^2$$

et la formule (12) montre que deux lignes qui ont les directions de deux coordonnées différentes sont perpendiculaires entre elles.

Les coordonnées  $x_0, y_0, z_0$  pourront servir pour caractériser un point déterminé de la substance de l'électron, et dans l'état actuel que nous avons à étudier, les coordonnées  $x, y, z$  seront des fonctions de  $x_0, y_0, z_0$  et de  $t$ .

Cela posé on arrive à la définition des  $x_x, \dots x_x, \dots$  de la manière suivante.

a) Supposons que les coordonnées initiales de  $P$  sont  $x_0, y_0, z_0$  et celles de  $Q$   $x_0 + dx_0, y_0, z_0$ . On a alors

$$x_Q - x_P = \frac{\partial x}{\partial x_0} dx_0, \quad y_Q - y_P = \frac{\partial y}{\partial x_0} dx_0, \quad z_Q - z_P = \frac{\partial z}{\partial x_0} dx_0$$

et on peut calculer  $l_{PQ}^2$  par la formule (11). D'autre part on a

$$l_{0PQ}^2 = dx_0^2.$$

Si

$$\frac{l_{PQ}^2}{l_{0PQ}^2} = 1 + \varepsilon$$

nous entendrons par la dilatation  $x_x$  dans la direction  $x_0$  la grandeur  $\frac{1}{2} \varepsilon$ . On trouve

$$x_x = \frac{1}{2} \left[ -1 + \left( \frac{\partial x}{\partial x_0} \right)^2 + \left( \frac{\partial y}{\partial x_0} \right)^2 + \left( \frac{\partial z}{\partial x_0} \right)^2 + \frac{1}{c^2 - v^2} \left( v_x \frac{\partial x}{\partial x_0} + v_y \frac{\partial y}{\partial x_0} + v_z \frac{\partial z}{\partial x_0} \right)^2 \right] \quad (13)$$

avec des formules correspondantes pour  $y_y$  et  $z_z$ .

b) Considérons trois points  $P$ ,  $Q$ ,  $R$  ayant les coordonnées

$$x_0, y_0, z_0; \quad x_0 + dx_0, y_0, z_0; \quad x_0, y_0 + dy_0, z_0,$$

dans l'état initial. Dans cet état le cosinus de l'angle entre  $PQ$  et  $PR$  est zéro et dans l'état actuel ce cosinus a une petite valeur qui est donnée par l'équation (12) et qu'on peut prendre pour la mesure du glissement  $x_y$  ou  $y_x$  dans le plan  $x_0 y_0$ . On trouve

$$x_y = y_x = \frac{\partial x}{\partial x_0} \frac{\partial x}{\partial y_0} + \frac{\partial y}{\partial x_0} \frac{\partial y}{\partial y_0} + \frac{\partial z}{\partial x_0} \frac{\partial z}{\partial y_0} + \frac{1}{c^2 - v^2} \left( v_x \frac{\partial x}{\partial x_0} + v_y \frac{\partial y}{\partial x_0} + v_z \frac{\partial z}{\partial x_0} \right) \left( v_x \frac{\partial x}{\partial y_0} + v_y \frac{\partial y}{\partial y_0} + v_z \frac{\partial z}{\partial y_0} \right) \quad (14)$$

et des équations de la même forme pour  $y_z$  et  $z_x$ .

Remarquons que, dans le cas où les vitesses  $v$  sont nulles, ou négligeables par rapport à la vitesse de la lumière, on est ramené aux valeurs qu'on attribue à  $x_x, \dots x_y, \dots$  dans la théorie ordinaire de l'élasticité.

§ 9. Nous emprunterons maintenant à cette dernière théorie l'expression pour l'énergie de déformation. Sa valeur par unité de volume sera donnée par

$$U = A (x_x^2 + y_y^2 + z_z^2) + \frac{1}{2} B (x_x + y_y + z_z)^2 + \frac{1}{2} A (x_y^2 + y_x^2 + z_x^2) \quad (15)$$

où  $A$  et  $B$  sont les modules d'élasticité. C'est la formule qui convient aux corps isotropes.

La partie matérielle de la fonction de Lagrange devient maintenant

$$L_2 = - \int U dS, \quad (16)$$

l'intégrale étant étendue à l'espace  $S$  occupé par l'électron.

On peut vérifier par des calculs directs que les expressions (11), (12), (13), (14) et par conséquent la valeur de  $U$  sont invariantes (§ 2).

Rappelons encore que, dans la théorie ordinaire de l'élasticité, les tensions intérieures du corps,  $X_x, \dots, X_y, \dots$  se déduisent immédiatement de l'expression pour  $U$ ,

$$X_x = \frac{\partial U}{\partial x_x} = 2 A x_x + B (x_x + y_y + z_z), \dots$$

$$X_y = Y_x = \frac{\partial U}{\partial x_y} = A x_y, \dots$$

§ 10. Nous distinguerons maintenant différents cas ou différents états de l'électron, commençant par le plus simple qu'on puisse imaginer et finissant par un état qui s'approche autant que possible de l'état dans lequel l'électron se trouve lorsque, tout en tournant autour d'un axe, il décrit une orbite. Nous distinguerons ces différents états par des indices 0, 1, ... et nous désignerons les coordonnées et le temps dans le premier cas par  $x_0, y_0, z_0, t_0$ , dans le deuxième par  $x_1, y_1, z_1, t_1$ , etc. S'il y a une relation, par exemple entre  $x_0, y_0, z_0, t_0$  et  $x_1, y_1, z_1, t_1$ , on doit penser à un même point de la substance de l'électron.

Les grandeurs relatives à l'état qui se rapproche autant que possible de l'état de mouvement réel, seront représentées par des symboles sans indices.

Nous supposerons que, dans le cas  $M_0$ , l'électron soit sans charge, qu'il se trouve en repos et qu'il ait la forme d'une sphère. Nous placerons l'origine des coordonnées au centre. C'est cet état  $M_0$  que nous prendrons pour l'état initial dont il a été question au § 8.



§ 11. Figurons nous maintenant que la charge est communiquée à l'électron, de telle manière qu'elle est fixée à la substance et qu'elle est distribuée symétriquement autour du centre (Cas  $M_1$ ). Il se produira une dilatation, de sorte qu'on pourra écrire

$$x_1 = (1 + \sigma) x_0, \quad y_1 = (1 + \sigma) y_0, \quad z_1 = (1 + \sigma) z_0,$$

où  $\sigma$  est une fonction de la distance au centre

$$l = \sqrt{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2} \quad (17)$$

La densité de la charge sera également une fonction de cette distance, et quand elle est donnée on peut déterminer  $\sigma$  par les formules bien connues de l'élasticité. Si, par exemple, une sphère pleine de rayon  $R$ , porte une charge superficielle  $e$  uniformément distribuée, la surface est assujettie à une tension normale

$$\frac{e^2}{32 \pi^2 R^4},$$

qui produit une dilatation uniforme

$$\sigma = \frac{e^2}{32 \pi^2 (2 A + 3 B) R^4} \quad (18)$$

§ 12. Nous passons au cas suivant  $M_2$  en communiquant à la sphère une rotation uniforme autour d'un diamètre de direction constante. Pour ne pas trop compliquer les calculs nous considérerons la vitesse angulaire  $\omega$  comme une grandeur infiniment petite, dont le carré peut être négligé. Cela nous permet de faire abstraction de l'aplatissement qui accompagnera la rotation. On reconnaît facilement que cette déformation qui est due aux tensions magnétiques, dont l'effet est plus ou moins analogue à celui d'une force centrifuge, est proportionnelle à  $\omega^2$ .

Nous introduisons maintenant les coordonnées  $x_2$ ,  $y_2$ , et  $z_2$  rapportées à des axes qui sont considérés comme immobiles, l'origine étant toujours au centre. Les axes des  $x_1$ ,  $y_1$ ,  $z_1$ , qui ont des positions fixes dans la substance de

l'électron, auront, dans le système  $x_2, y_2, z_2, t_2$ , la vitesse de rotation  $\omega$ , dont les composantes dans les directions  $x_2, y_2, z_2$  seront représentées par  $\omega_x, \omega_y, \omega_z$ . Ces composantes auront des valeurs constantes, et les vitesses d'un point quelconque de l'électron seront données par

$$\omega_y z_2 - \omega_z y_2, \dots$$

Remarquons ici que la rotation qu'on a fait intervenir dans l'application aux lignes spectrales n'est pas du tout infiniment lente. Il a fallu attribuer la valeur  $\frac{h}{2\pi}$  au moment de la quantité de mouvement et cela exige, avec une grandeur plausible du rayon de l'électron, des vitesses équatoriales mêmes supérieures à la vitesse de la lumière. Inutile d'ajouter que de telles vitesses sont incompatibles avec le principe de la relativité <sup>(1)</sup>.

§ 13. Grâce au principe de la relativité on peut déterminer exactement ce que devient l'état de l'électron considéré au paragraphe précédent si on lui communique une

(1) Supposons que, dans un système  $x, y, z, t$ , l'électron tourne autour de l'axe des  $z$ , le centre étant en repos. Considérons un rayon qui à l'instant  $t$  coïncide avec l'axe des  $y$ ; un point  $P$  de ce rayon aura la vitesse

$$w_x = -\omega y$$

dans la direction  $x$ .

Appliquons maintenant les formules (1) avec  $v_y = 0, v_z = 0$ . Dans la nouveau système  $x', y', z', t'$ , la vitesse du point  $P$  sera

$$w'_x = \frac{-\omega y + v_x}{1 - \frac{v_x}{c^2} \omega y}.$$

Pour le centre cela devient  $v_x$ . Si l'on suppose que  $\omega R$  est plus grand que  $c$  et si l'on donne à  $v_x$  une valeur comprise entre  $\frac{c^2}{\omega R}$  et  $c$ ,

on voit que  $w'_x$  change de signe pour  $y = \frac{v_x}{\omega}$  et pour  $y = \frac{c^2}{v_x \omega}$ , devenant zéro au premier point et infini au second. Il suffirait donc de communiquer à l'électron une vitesse de translation de la grandeur indiquée (inférieure à  $c$ ) pour briser la continuité dans son intérieur.



et pour un point quelconque

$$\left. \begin{aligned} x - x_m &= \underline{x}_2 + \frac{1}{c^2} (\underline{x}_2 v_x + \underline{y}_2 v_y + \underline{z}_2 v_z) \\ &\left[ -\frac{a}{a+1} v_x \left( 1 + \frac{\Omega}{c^2} \right) + \underline{y}_2 \omega_x - \underline{z}_2 \omega_y \right] \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

où

$$\Omega = v_x (\underline{y}_2 \omega_x - \underline{z}_2 \omega_y) + \dots$$

§ 14. Nous nous servirons de ces formules pour calculer le moment électrique  $p$  de l'électron dont il a été question au § 5. Si  $e_P$  est la charge du point considéré  $P$ , la première composante de ce moment a la grandeur

$$\Sigma e_P (x - x_m),$$

ce qui, après substitution de la valeur (22), se réduit aux sommes

$$\Sigma e_P \underline{x}_2 \dots \dots \dots ; \Sigma e_P \underline{x}_2^2, \dots \dots \dots ; \Sigma e_P \underline{x}_2 \underline{y}_2, \dots \dots \dots$$

Etant donnée la symétrie de la distribution des charges dans le cas  $M_2$ , on voit que les trois premières et les trois dernières sommes s'annulent et que chacune des trois autres est égale au tiers de leur somme. Notons aussi que le terme en  $\Omega$  disparaît parce qu'il y entre un terme qu'on déduit du déterminant  $\Omega$  en y remplaçant  $x_2, y_2, z_2$  par  $x_x, v_y, v_z$ .

En fin de compte on trouve pour le moment électrique

$$p_x = P (v_y \omega_z - v_z \omega_y), \dots \dots \dots (23)$$

où

$$P = \frac{1}{3c^2} \Sigma e_P l^2, \quad (24)$$

$l$  étant la distance au centre dont la valeur est donnée par la formule (17).

§ 15. Ce n'est que dans le cas d'une translation rectiligne et uniforme que les formules (23) sont rigoureusement exactes. Cependant, on peut les admettre en première appro-

ximation quand on considère un électron qui décrit une orbite autour d'un noyau. Revenant à l'expressions (9) on trouve alors une première partie de la fonction de Lagrange cherchée

$$L'_1 = -P \begin{vmatrix} v_x & v_y & v_z \\ E_x & E_y & E_z \\ \omega_x & \omega_y & \omega_z \end{vmatrix}. \quad (25)$$

Soient maintenant  $j$ , aux composantes  $j_x, j_y, j_z$ , l'accélération du centre de l'électron,  $e$  sa charge totale et  $m$  sa masse. On aura

$$eE = m j$$

et par conséquent

$$L'_1 = -\frac{mP}{e} \begin{vmatrix} v_x & v_y & v_z \\ j_x & j_y & j_z \\ \omega_x & \omega_y & \omega_z \end{vmatrix} \quad (26)$$

Je dois à M. A. D. Fokker la remarque que, pour déterminer la fonction de Lagrange, on doit tenir compte des changements que la translation et la rotation de l'électron, si elles existent simultanément, produisent dans la distribution de la charge.

Du reste, dans les cas qu'on a eu à considérer, le terme que nous venons de calculer est très petit par rapport aux termes principaux dans la fonction de Lagrange, tels que  $\frac{1}{2} m v^2$  et  $-\frac{e_N e}{4\pi r}$ . Son influence sur la fréquence d'une raie spectrale est comparable aux effets dont il s'agit dans la théorie relativiste par laquelle M. Sommerfeld a expliqué la structure fine des raies. C'est pour cela qu'il n'est pas nécessaire de pousser l'approximation plus loin dans la détermination de  $L'_1$ .

Si la charge de l'électron se trouve à la surface, l'expression (24) prend la valeur  $\frac{eR^2}{3c^2}$ . Le coefficient dans la formule (26) devient alors  $-\frac{mR^2}{3c^2}$ , ou, si on prend pour  $m$  la valeur bien connue de la masse électromagnétique,  $-\frac{e^2 R}{18\pi c^4}$ .

§ 15. Nous allons examiner dans ce qui suit la partie  $L'_1$  de la fonction de Lagrange qui provient de l'action entre l'électron et son propre champ électromagnétique et la partie  $L_2$  (§ 9) qui est due à la déformation. Cela nous conduira à des termes de la même forme que (26) et du même ordre de grandeur.

Comme ce sont ces petites grandeurs qui nous intéressent spécialement, nous nous bornerons dans le résultat final aux termes dans lesquels il y a une composante de la vitesse du centre, multipliée par une composante de l'accélération et par une composante de  $\omega$  et qui, du reste, ne contiennent que des facteurs constants.

Même avec cette simplification les calculs deviennent très laborieux, mais heureusement on peut les abréger considérablement, parce qu'on peut montrer d'abord que les composantes de  $v$ , de  $j$  et de  $\omega$  doivent nécessairement être combinées entre elles comme elles le sont dans le déterminant de la formule (26). Cela découle de certaines considérations sur la symétrie qu'il suffira d'indiquer brièvement.

a) La fonction de Lagrange doit avoir la même valeur pour l'électron  $e$  et pour un autre  $e'$  qui se meut de telle manière qu'il est à chaque instant l'image de  $e$  par rapport à un plan fixe. Si ce dernier est perpendiculaire à l'axe des  $z$ , l'expression  $v_x j_x \omega_y$  aura des signes opposés pour  $e$  et pour  $e'$ ; il en sera de même pour  $v_x j_y \omega_z$ . De tels termes ne peuvent donc pas se présenter dans la fonction cherchée.

b) A cause de la symétrie de l'électron la fonction de Lagrange doit ne pas changer de forme par une rotation des axes des coordonnées. Or, par une telle rotation  $v_x$  et  $j_y$  peuvent devenir ce qu'étaient d'abord —  $v_y$  et  $j_x$ , la composante  $\omega_z$  ne changeant pas. Il s'ensuit que, si la fonction de Lagrange contient un terme  $Ar_x j_y \omega_z$  elle doit aussi contenir un terme —  $Ar_y j_x \omega_z$ .

Après avoir ainsi démontré le théorème que je viens d'énoncer, on peut se borner au cas où, à l'instant considéré, il n'y a que les composantes  $v_x$ ,  $j_y$ ,  $\omega_z$ , toutes les autres étant nulles. Si, dans cette supposition, on calcule le coeffi-

cient du seul terme  $Av_x j_y \omega_z$ , on peut être sûr que, dans le cas général, on aura, avec ce même coefficient, le déterminant formé avec les neuf composantes de  $v$ ,  $j$  et  $\omega$ .

§ 16. Pour les calculs qui restent à faire il est tout d'abord nécessaire de se former une idée aussi exacte que possible de la configuration d'un électron dont le centre a un mouvement quelconque et qui, en même temps, tourne autour d'un diamètre. Supposons donc que les coordonnées  $x_m$ ,  $y_m$ ,  $z_m$  soient des fonctions données de  $t$ ; alors il en sera de même des composantes  $v_x$ ,  $v_y$ ,  $v_z$  de la vitesse du centre et de la grandeur  $a$  que nous définirons toujours par la formule (2). Prenons maintenant comme relation entre  $t$  et  $\underline{t}_2$ , au lieu de (20),

$$\underline{t}_2 = \int_s^t \frac{dt}{a}, \quad (27)$$

ce qui implique qu'on a simultanément  $t = 0$  et  $\underline{t}_2 = 0$ , et que, entre les intervalles correspondants  $dt$  et  $\underline{dt}_2$ , il y a la relation

$$dt = a \underline{dt}_2,$$

comme au § 13, mais maintenant avec un  $a$  variable.

Cela posé, nous obtiendrons le cas  $M$ , mentionné déjà au § 10, en supposant qu'à un instant déterminé  $t$  les coordonnées  $x$ ,  $y$ ,  $z$  d'un point de l'électron sont données par les équations (22) si on y prend pour  $x_m$ ,  $y_m$ ,  $z_m$ ,  $v_x$ ,  $v_y$ ,  $v_z$  et  $a$  leurs valeurs variables et pour  $\underline{x}_2$ ,  $\underline{y}_2$ ,  $\underline{z}_2$  les coordonnées dans le cas  $M_2$  pour l'instant  $\underline{t}_2$  qui correspond à la valeur choisie pour  $t$ .

Notons que le cas  $M$  est ainsi parfaitement défini, mais que la transformation par laquelle on passe de  $M_2$  à  $M$  n'est plus une transformation de relativité. Remarquons aussi que maintenant l'état imaginé  $M$  ne sera pas un état de mouvement libre comme il le serait en l'absence d'une accélération; il différera d'un tel état libre par des grandeurs qui seront nécessairement proportionnelles à l'accélération  $j$ .

Cependant nous pouvons imaginer que ce mouvement  $M$  soit réalisé par l'application de certaines forces extérieures convenablement choisies. Nous pourrions déterminer ces forces, à l'aide du théorème de Hamilton, et après cela nous pourrions trouver facilement les légères modifications dans le mouvement qu'il y aura si les forces en question n'existent pas.

§ 17. Soit  $t = 0$  l'instant pour lequel nous désirons connaître la fonction de Lagrange et supposons qu'à ce moment le centre de l'électron ait une vitesse dans la direction des  $x$  et une accélération dans celle des  $y$ , la seule composante de la vitesse de rotation étant  $\omega_x$ , qui est regardée comme constante (§ 12).

Désignons par  $x_{m0}$ ,  $y_{m0}$ ,  $z_{m0}$  les coordonnées du centre à l'instant  $t = 0$ , par  $v_{x0}$  et  $j_{y0}$  la vitesse et l'accélération qui viennent d'être nommées, et bornons nous à des temps voisins de  $t = 0$ , nous limitant, ce qui suffira pour notre but, à des termes en  $t^2$ . On peut écrire alors

$$x_m = x_{m0} + v_{x0}t, \quad y_m = y_{m0} + \frac{1}{2} j_{y0} t^2, \quad z_m = z_{m0},$$

$$v_x = v_{x0}, \quad v_y = j_{y0} t, \quad v_z = 0$$

et

$$a = 1,$$

parce que nous négligeons

$$v^2 = x_{x0}^2 + j_{y0}^2 t^2,$$

celle expression ne contenant pas de terme avec  $v_{x0} j_{y0}$  qu'il faudrait conserver (§ 15).

En vertu de la valeur de  $a$  on a

$$\underline{t_2} = t;$$

et par conséquent, si on suppose que les axes des  $x_1$ ,  $y_1$ ,  $z_1$  et des  $x_2$ ,  $y_2$ ,  $z_2$  coïncident à l'instant  $t_2 = 0$ ,

$$\underline{x_2} = x_1 - \omega_x y_1 t_1 \quad y_2 = y_1 + \omega_x x_1 t_1, \quad \underline{z_2} = z_1.$$



Si, après avoir substitué toutes ces valeurs dans les équations (22), nous supprimons les indices 0, nous trouvons

$$\left. \begin{aligned} x - x_m &= (x_1 + \frac{1}{c^2} v_x \omega_x x_1 y_1) + \\ &+ (v_x - \omega_x y_1 - \frac{1}{2c^2} v_x j_y y_1 + \frac{1}{c^2} j_y \omega_x y_1^2) t - \frac{1}{2c^2} v_x j_y \omega_x x_1 t^2, \\ y - y_m &= (y_1 - \frac{1}{c^2} v_x \omega_x x_1^2) + \\ &+ (\omega_x x_1 - \frac{1}{2c^2} v_x j_y x_1 - \frac{1}{c^2} j_y \omega_x x_1 y_1) t + \left( \frac{1}{2} j_y + \frac{1}{2c^2} v_x j_y \omega_x y_1 \right) t^2, \\ z - z_m &= z_1 \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

A partir d'ici les grandeurs  $x_m, y_m, z_m, v_x, j_y$  seront simplement des constantes. Nous négligerons constamment les carrés de  $v_x$ , de  $j_y$  et de  $\omega_x$  comme nous l'avons déjà fait dans les formules que nous venons de déduire.

§ 18. Pour une valeur choisie du temps  $t$  les équations (28) nous donnent la position  $x, y, z$  d'un point quelconque caractérisée par des valeurs spéciales de  $x_1, y_1, z_1$ , et on pourrait donc aborder directement le calcul de  $L_1''$  et de  $L_2$ . Cependant, il convient de simplifier encore un peu en introduisant un nouveau cas  $M_3$ . On l'obtient par la transformation suivante, qui fait disparaître le terme  $v_x t$ ,

$$\left. \begin{aligned} x_3 &= x - x_m - v_x t, & y_3 &= y - y_m \\ z_3 &= z - z_m, & t_3 &= t - \frac{v_x}{c^2} (x - x_m) \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

Comme nous négligeons le carré de la constante  $v_x$ , il s'agit cette fois d'une transformation de relativité.

On trouve maintenant les équations

$$\left. \begin{aligned} x_3 &= (x_1 + \frac{1}{c^4} v_x j_y \omega_x x_1 y_1^2) + \\ &+ (-\omega_x y_1 - \frac{1}{2c^2} v_x j_y y_1 + \frac{1}{c^2} j_y \omega_x y_1^2) t_3 - \frac{1}{2c^2} v_x j_y \omega_x x_1 t_3^2, \\ y_3 &= (y_1 - \frac{1}{c^4} v_x j_y \omega_x x_1^2 y_1) + \\ &+ (\omega_x x_1 + \frac{1}{2c^2} v_x j_y x_1 - \frac{1}{c^2} j_y \omega_x x_1 y_1) t_3 + \left( \frac{1}{2} j_y - \frac{1}{2c^2} v_x j_y \omega_x y_1 \right) t_3^2, \\ z_3 &= z_1. \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

qui sont pour le cas  $M_3$  ce que les équations (28) sont pour le cas  $M$ .

Une différentiation par rapport à  $t_3$  nous fournit les vitesses dans l'état  $M_3$ . Nous les représenterons par le symbole  $w$  (la lettre  $v$  étant employée pour la vitesse du centre dans le cas  $M$ ), sans ajouter un indice 3, parce que seules les vitesses appartenant à  $M_3$  apparaîtront dans les formules.

C'est pour le cas  $M_3$  que le calcul de  $L'_1$  et de  $L_2$  sera maintenant effectué. Après cela, en vertu de l'invariance de l'expression (6) et de  $U$  (§ 9) nous pourrions passer facilement à l'état  $M$ . Comme au § 14 tout se réduira à des sommes étendues à l'espace occupé par l'électron dans le cas  $M_1$ .

§ 19. Pour déterminer  $L'_1$  on peut procéder de la manière suivante.

a) Fixant l'attention sur un point déterminé  $P$  de l'électron et sur l'instant

$$t_3 = -\frac{1}{c^2} v_x x_{1P} \quad (31)$$

qui, pour ce point, correspond à  $t = 0$ , on détermine pour un autre point  $Q$  la position effective. Si on écrit

$$t_3 = -\frac{1}{c^2} v_x x_{1P} - \tau \quad (32)$$

pour l'instant auquel cette position est atteinte, on aura pour le calcul de  $\tau$  l'équation

$$(x_{3Q} - x_{3P})^2 + (y_{3Q} - y_{3P})^2 + (z_{3Q} - z_{3P})^2 = c^2 \tau^2, \quad (33)$$

où les coordonnées de  $P$  doivent être prises pour l'instant (31) et celles de  $Q$  pour l'instant (32).

Pareillement, dans les formules suivantes, les vitesses  $w_P$  et  $w_Q$  seront prises pour ces instants respectivement.

b) Lorsqu'on a déterminé  $\tau$ , on connaît par les formules (30) les composantes de  $w_P$  et de  $w_Q$ , ainsi que les

différences des coordonnées. On peut alors calculer le dénominateur de l'expression (4), pour lequel on peut écrire

$$N = c\tau - \frac{1}{c} \left| (x_{3P} - x_{3Q}) w_{xQ} + \dots \right|$$

c) On calcule également le numérateur

$$K = 1 - \frac{1}{c^2} (w_{xP} w_{xQ} + \dots),$$

ce qui donnera la valeur de

$$\Psi_3 = \frac{K}{N}.$$

d) Enfin, après avoir tiré des équations (29) la valeur de

$$\frac{dt_3}{dt}$$

pour le point  $P$  et l'instant (31), on aura

$$\Psi = \Psi_3 \frac{dt_3}{dt},$$

ce qu'on substituera dans l'expression (5).

§ 20. Voici les résultats de ces calculs :

$$\begin{aligned} \tau = & \frac{1}{c} z_1 + \frac{1}{2c^3} j_y z_1 (y_{1Q} - y_{1P}) + \frac{1}{c^2} \omega_x (x_{1Q} y_{1P} - x_{1P} y_{1Q}) + \\ & + \frac{1}{2c^4} v_x j_y (x_{1P} y_{1Q} + x_{1Q} y_{1P} - 2 x_{1P} y_{1P}) + \\ & + \dots j_y \omega_x - \frac{1}{2c^5} v_x j_y \omega_x z_1 (-x_1^2 P + 2x_{1P} x_{1Q} - y_{1P} y_{1Q}) + \\ & + \frac{1}{2c^5} v_x j_y \omega_x \frac{1}{z_1} \left[ 2(x_1^2 P + x_1^2 Q) y_{1P} y_{1Q} - 2x_{1P} x_{1Q} (y_1^2 P + y_1^2 Q) + \right. \\ & \left. + (x_{1Q} y_{1P} - x_{1P} y_{1Q})^2 \right]. \end{aligned}$$

Le coefficient de  $j_y \omega_x$  a été supprimé parce qu'il n'est pas nécessaire de le connaître;  $z_1$  est la distance  $PQ$  dans le cas  $M_1$ .

$$x_{3P} = x_{1P} + \frac{1}{c^2} v_x \omega_x x_{1P} y_{1P} ,$$

$$y_{3P} = y_{1P} - \frac{1}{c^2} v_x \omega_x x_{1P}^2 ,$$

$$\begin{aligned} x_{3Q} = & x_{1Q} + \frac{1}{c} \omega_x z_1 y_{1Q} + \frac{1}{2c^3} v_x j_y z_1 y_{1Q} + \frac{1}{c^2} v_x \omega_x x_{1P} y_{1Q} - \\ & - \frac{1}{2c^2} j_y \omega_x z_1 y_{1Q} (y_{1Q} + y_{1P}) - \frac{1}{2c^4} v_x j_y \omega_x z_1^2 x_{1Q} + \\ & + \frac{1}{c^4} v_x j_y \omega_x y_{1Q} (x_{1Q} - x_{1P}) (y_{1Q} + y_{1P}) , \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} y_{3Q} = & y_{1Q} + \frac{1}{2c^2} j_y z_1^2 - \frac{1}{c} \omega_x z_1 x_{1Q} + \frac{1}{2c^3} v_x j_y z_1 (2x_{1P} - x_{1Q}) + \\ & + \frac{1}{2c^3} j_y \omega_x z_1 (x_{1Q} y_{1Q} + 3x_{1Q} y_{1P} - 2x_{1P} y_{1P}) - \\ & - \frac{1}{2c^4} v_x j_y \omega_x z_1^2 y_{1Q} - \frac{1}{c^2} v_x \omega_x x_{1P} x_{1Q} + \\ & + \frac{1}{c^4} v_x j_y \omega_x (-x_{1P}^2 y_{1Q} - x_{1Q}^2 y_{1P} - \\ & - x_{1Q}^2 y_{1Q} + x_{1P} x_{1Q} y_{1Q} + 2x_{1P} x_{1Q} y_{1P}) . \end{aligned}$$

Ces valeurs peuvent être vérifiées par substitution directe dans l'équation (33).

Les vitesses deviennent

$$\left. \begin{aligned} w_{xP} = & -\omega_x y_{1P} - \frac{1}{2c^2} v_x j_y y_{1P} + \frac{1}{c^2} j_y \omega_x y_{1P}^2 , \\ w_{yP} = & \omega_x x_{1P} - \frac{1}{2c^2} v_x j_y x_{1P} - \frac{1}{c^2} j_y \omega_x x_{1P} y_{1P} , \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

$$w_{xQ} = -\omega_x y_{1Q} - \frac{1}{2c^2} v_x j_y y_{1Q} + \frac{1}{c^2} j_y \omega_x y_{1Q}^2 + \frac{1}{c^3} v_x j_y \omega_x z_1 x_{1Q} ,$$

$$\begin{aligned} w_{yQ} = & -\frac{1}{c} j_y z_1 + \omega_x x_{1Q} + \frac{1}{2c^2} v_x j_y (x_{1Q} - 2x_{1P}) - \\ & - \frac{1}{c^2} j_y \omega_x (x_{1Q} y_{1Q} + x_{1Q} y_{1P} - x_{1P} y_{1Q}) + \frac{1}{c^3} v_x j_y \omega_x z_1 y_{1Q} . \end{aligned}$$

On trouve ensuite

$$\begin{aligned}
 N &= z_1 - \frac{1}{2c^2} j_\nu z_1 (y_{1Q} - y_{1P}) + \dots j_\nu \omega_s + \\
 &\quad + \frac{1}{2c^4} v_x j_\nu \omega_s z_1 (-x_1^2 + 2x_{1P} x_{1Q} - y_{1P} y_{1Q}) + \\
 &\quad + \frac{1}{2c^4} v_x j_\nu \omega_s \frac{1}{r_1} \left[ 2(x_{1P}^2 + x_{1Q}^2) y_{1P} y_{1Q} - \right. \\
 &\quad \left. - 2x_{1P} x_{1Q} (y_{1P}^2 + y_{1Q}^2) + (x_{1Q} y_{1P} - x_{1P} y_{1Q})^2 \right], \\
 K &= 1 + \dots j_\nu \omega_s + \frac{1}{c^4} v_x j_\nu \omega_s (x_{1P}^2 - y_{1P} y_{1Q}), \\
 \frac{dt_3}{dt} &= 1 + \frac{1}{c^2} v_x \omega_s y_{1P} - \frac{1}{c^4} v_x j_\nu \omega_s y_{1P}^2,
 \end{aligned}$$

et enfin

$$\begin{aligned}
 \Psi &= \frac{1}{r_1} + \dots j_\nu + \dots j_\nu \omega_s + \frac{1}{2c^4} v_x j_\nu \omega_s \frac{1}{r_1} (\dots - 3x_{1P} x_{1Q}) - \\
 &\quad - \frac{1}{2c^4} v_x j_\nu \omega_s \frac{1}{r_1^3} \left[ \dots + (x_{1Q} y_{1P} - x_{1P} y_{1Q})^2 \right].
 \end{aligned}$$

§ 21. Si la valeur trouvée pour  $\Psi$  est substituée dans l'expression (5), on obtient d'abord un terme qui contribue à l'une des parties principales de la fonction de Lagrange. Les autres termes, qui nous intéressent maintenant, se simplifient considérablement en vertu de la symétrie dans la distribution de la charge. En effet, une somme de la forme  $\sum \sum e_P e_Q f$ , dans laquelle  $f$  est une fonction des coordonnées  $x_{1P} \dots z_{1Q}$ , restera la même si on échange les  $x$  contre les  $y$ , et par conséquent tous les termes que cette intervention ferait changer de signe doivent disparaître. Tels sont tous les termes dans l'expression pour  $\Psi$  dont nous avons supprimé les coefficients. En ce qui concerne les deux premiers on pouvait savoir d'avance qu'il en serait ainsi, parce que des considérations telles qu'on les trouve au § 15 font prévoir que dans le résultat il ne peut pas y avoir

des termes avec  $j_y$  seul ou avec  $j_y \omega_x$ . C'est pourquoi certains coefficients n'ont pas été calculés.

Enfin de compte on trouve, tenant compte de ce qui a été dit au § 15,

$$L_1'' = G \begin{vmatrix} v_x & v_y & v_z \\ j_x & j_y & j_z \\ \omega_x & \omega_y & \omega_z \end{vmatrix},$$

où

$$G = \frac{1}{16\pi c^4} \Sigma \Sigma e_P e_Q \left[ \frac{3x_{1P}x_{1Q}}{r_1} + \frac{(x_{1Q}y_{1P} - x_{1P}y_{1Q})^2}{r_1^3} \right].$$

Pour le cas d'une charge superficielle cela devient

$$G = \frac{5e^2 R}{144\pi c^4}.$$

§ 22. Dans le calcul de la partie  $L_2$  de la fonction de Lagrange qui provient de la déformation de l'électron, nous nous bornerons au cas qui a été considéré à la fin du § 11. Le coefficient  $\sigma$  a donc la valeur constante (18) et les coordonnées  $x_1, y_1, z_1$  (§ 11) ne se distinguent de  $x_0, y_0, z_0$  que par le facteur constant  $1 + \sigma$ . Par conséquent, les dérivées  $\frac{\partial x_3}{\partial x_0}, \dots$  qui interviennent dans l'expression de l'énergie potentielle  $U$ , pour le cas  $M_3$ , se déduisent directement des dérivées  $\frac{\partial x_3}{\partial x_1}, \dots$  qu'on tire des formules (30) et pour lesquelles, pour autant qu'elles ne s'annulent pas, nous écrivons

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_3}{\partial x_1} &= 1 + \mu_{xx}, \quad \frac{\partial y_3}{\partial x_1} = \mu_{yx}, \\ \frac{\partial x_3}{\partial y_1} &= \mu_{xy}, \quad \frac{\partial y_3}{\partial y_1} = 1 + \mu_{yy}, \quad \frac{\partial z_3}{\partial z_1} = 1, \end{aligned}$$

de sorte que

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial x_3}{\partial x_0} &= (1 + \sigma)(1 + \mu_{xx}), \quad \dots \\ \frac{\partial x_3}{\partial y_0} &= (1 + \sigma)\mu_{xy}, \quad \dots \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

Ce sont ces valeurs qu'on doit maintenant substituer dans les formules (13), (14) et (15). Or, les grandeurs  $\sigma$  et  $\mu$  (c'est-à-dire  $\mu_{xx}$ ,  $\mu_{xy}$ , ...) seront traitées comme des infiniment petits et dans l'énergie potentielle  $U$  nous négligerons tous les termes qui par rapport à ces grandeurs, sont d'un ordre supérieur au deuxième. Cela veut dire (vu que le terme 1 disparaîtra dans les expressions pour  $x_x$ ,  $y_y$ ,  $z_z$ ) que, dans les dérivées (35) et dans leurs carrés et leurs produits on peut se contenter des termes qui sont linéaires en  $\sigma$  et en  $\mu$ .

Nous avons donc à substituer

$$\begin{aligned}\frac{\partial x_3}{\partial x_0} &= 1 + \sigma + \mu_{xx} , \quad \frac{\partial y_3}{\partial x_0} = \mu_{yx} , \\ \frac{\partial x_3}{\partial y_0} &= \mu_{xy} , \quad \frac{\partial y_3}{\partial y_0} = 1 + \sigma + \mu_{yy} , \\ \frac{\partial z_3}{\partial z_0} &= 1 + \sigma .\end{aligned}$$

Les trois expressions

$$w_x \frac{\partial x_3}{\partial x_0} + w_y \frac{\partial y_3}{\partial x_0} + w_z \frac{\partial z_3}{\partial x_0} , \dots$$

qui figurent dans les équations (13) et (14) pourront être remplacées par

$$w_x , \quad w_y , \quad w_z$$

et comme  $w_x = 0$ , leurs carrés et leurs produits ne contiendront que les grandeurs

$$w_x^2 , \quad w_y^2 , \quad w_x w_y$$

pour lesquelles, en vertu des formules (34), on peut écrire

$$\frac{1}{c^2} r_x j_y \omega_z y_1^2 , \quad - \frac{1}{c^2} r_x j_y \omega_z x_1^2 , \quad 0 .$$

Quant au dénominateur  $c^2 - w^2$ , on peut lui substituer  $c^2$  parce que, de nouveau en vertu de (34),  $w^2$  ne contient pas de terme en  $r_x j_y \omega_z$ .

§ 23. Ces considérations nous conduisent aux valeurs suivantes.

$$x_x = \sigma + \mu_{xx} + \frac{1}{2c^4} v_x j_y \omega_z y_1^2 ,$$

$$y_y = \sigma + \mu_{yy} - \frac{1}{2c^4} v_x j_y \omega_z x_1^2 ,$$

$$z_z = \sigma ,$$

$$\mu_{xy} = \mu_{yx} , \quad y_z = 0 , \quad z_x = 0 .$$

Il vient donc, après substitution de

$$\mu_{xx} = \frac{1}{c^4} v_x j_y \omega_z y_1^2 , \quad \mu_{yy} = 0 ,$$

qu'on déduit de (30),

$$U = \frac{1}{2c^4} v_x j_y \omega_z (2A + 3B) \sigma (3y_1^2 - x_1^2) .$$

C'est l'énergie potentielle par unité de volume, non seulement dans le cas  $M_3$  pour lequel elle a été calculée, mais aussi pour le cas  $M$ . Comme les équations (28) montrent que, pour le moment considéré  $t = 0$ , le rapport entre deux éléments correspondants  $dS$  et  $dS_1$  ne diffère de l'unité que par un terme que contient  $v_x \omega_z$ ,  $dS$  peut être remplacé par  $dS_1$  dans l'intégrale (16). De cette manière on trouve comme résultat final, si l'on introduit la valeur (18) de  $\sigma$

$$L_2 = H \begin{vmatrix} v_x & v_y & v_z \\ j_x & j_y & j_z \\ \omega_x & \omega_y & \omega_z \end{vmatrix} .$$

avec le coefficient

$$H = - \frac{e^2 R}{120 \pi c^4} .$$

Il est curieux de remarquer comment les modules d'élasticité ont disparu du résultat, de sorte que la valeur de  $L$  est devenue indépendante des propriétés spéciales de la substance de la sphère chargée; on peut, par exemple, la supposer aussi « dure » qu'on le désire. Cependant, il est



très probable que d'autres hypothèses sur la structure de l'électron amèneraient des résultats différents.

§ 24. Il nous reste à examiner comment l'influence des termes  $L'_1$ ,  $L''_1$  et  $L_2$  se fait sentir dans le mouvement de l'électron. Nous nous occuperons seulement de la rotation; ainsi, en appliquant le principe de Hamilton, nous ne donnerons aucun déplacement virtuel au centre. Rien ne sera changé aux éléments des deuxièmes lignes dans les déterminants (25) et (26), ni à leurs rapports, de sorte que nous pouvons maintenant employer (26) au lieu de (25), (ce que ne serait pas permis, s'il s'agissait du mouvement du centre). Les trois fonctions peuvent ensuite être réunies en une seule pour laquelle nous écrirons

$$L = I \begin{vmatrix} v_x & v_y & v_z \\ j_x & j_y & j_z \\ \omega_x & \omega_y & \omega_z \end{vmatrix} \quad (36)$$

Nous avons déjà fait remarquer que l'état  $M$  que nous avons considéré dans ce qui précède n'est pas un état de mouvement libre; pour le réaliser nous devons appliquer aux points de l'électron certaines forces extérieures  $F$  que le théorème de Hamilton peut nous faire connaître. Imaginons maintenant qu'on supprime ces forces, ou qu'on introduise un système de forces égales et opposées  $-F$ ; on obtiendra alors l'état  $M'$  qui existe en réalité.

Or, au § 16, nous avons établi une correspondance entre les configurations successives dans les deux cas  $M$  et  $M_2$ , correspondance qui est exprimée par les équations (27) et (22). Comme nous avons posé  $a = 1$  la première de ces formules nous dit qu'il y a correspondance entre les états qui existent simultanément dans les deux cas. Les équations (22), dans lesquelles nous écrirons maintenant  $x_2$ ,  $y_2$ ,  $z_2$ , nous font connaître la relation entre les configurations correspondantes, les coefficients dans ces formules étant des fonctions données du temps.

Nous servant toujours de ces formules nous pouvons concevoir un état  $M'_2$  qui correspond à l'état  $M'$ ; et il est

clair que notre problème sera résolu si nous parvenons à déterminer ce mouvement  $M'_2$ . Si, par exemple, il est caractérisé par une précession de l'axe de rotation, nous aurons dans le cas réel  $M'$  cette même précession, légèrement modifiée conformément aux formules (22).

Comme on passe de  $M$  à  $M'$  si l'on fait agir les forces  $-F$ , de même un système de forces  $-F_2$ , qu'on peut appeler les forces correspondantes, changera l'état  $M_2$  en  $M'_2$ .

Nous devons maintenant imaginer des déplacements virtuels. Ici encore, on peut mettre en comparaison les deux cas. Pour toute configuration variée de  $M_2$  il y en aura une de  $M$ , et pour tout déplacement virtuel de  $M_2$  il y aura un déplacement correspondant de  $M$ .

Les équations (22) sont telles que les différences entre les grandeurs correspondantes  $x$  et  $x_2, \dots$  sont très petites par rapport aux valeurs que ces grandeurs peuvent avoir; cela est dû aux facteurs comme  $v_x, \dots, \omega_x, \dots$  qui entrent dans les coefficients. On peut en conclure qu'en général deux grandeurs qui se correspondent sont, dans le même sens, peu différentes; il en sera ainsi, par exemple, du travail de forces correspondantes pour des déplacements correspondants. Le travail virtuel dans le cas  $M$ , que nous déduirons de la fonction (36) sera trouvé être proportionnel à  $v$ , à  $j$  et à  $\omega$  et dans la différence entre ce travail et le travail correspondant pour le cas  $M_2$ , il y aura encore de nouveaux facteurs comme  $v_x, \dots, \omega_x, \dots$ . Les travaux virtuels correspondants peuvent donc être considérés comme égaux.

Bien que l'expression (36) ait été déduite dans la supposition spéciale d'une vitesse de rotation constante, nous l'appliquerons aussi au cas général d'une vitesse variable. Cela sera permis pourvu que les changements de  $\omega$  soient suffisamment lents.

§ 25. Prenons maintenant comme déplacements virtuels dans le système  $M_2$  une rotation infiniment petite aux composantes  $\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z$ ; ces grandeurs seront des fonctions quelconques du temps qui s'annulent aux limites  $t_1$  et  $t_2$  (§ 3). Nous avons alors des déplacements virtuels correspondants

dans le système  $M$  et le mouvement varié de ce système correspondra à celui de  $M_2$  qui n'est autre chose qu'une rotation avec des vitesses variables; par conséquent la formule (35) s'applique aussi bien au mouvement varié qu'au mouvement réel.

On trouve par de simples considérations cinématiques

$$\delta\omega_x = \frac{d\varepsilon_x}{dt} + \omega_y \varepsilon_z - \omega_z \varepsilon_y, \dots$$

ce qui nous donne

$$\delta L = \frac{\partial L}{\partial \omega_x} \frac{d\varepsilon_x}{dt} + \dots + \left( \omega_y \frac{\partial L}{\partial \omega_x} - \omega_z \frac{\partial L}{\partial \omega_y} \right) \varepsilon_x + \dots$$

et, en vertu de l'équation (3)

$$-\delta W = \left\{ -\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \omega_x} \right) + \omega_y \frac{\partial L}{\partial \omega_x} - \omega_z \frac{\partial L}{\partial \omega_y} \right\} \varepsilon_x + \dots$$

Cette expression  $-\delta W$  est, dans le système  $M$ , le travail virtuel des forces que nous avons appelées  $-F$ ; elle représente donc aussi le travail virtuel des forces  $-F_2$  pour la rotation virtuelle  $\varepsilon$ . On peut en conclure que ces forces  $-F_2$  donnent lieu à un couple aux composantes

$$C_x = -\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \omega_x} \right) + \omega_y \frac{\partial L}{\partial \omega_x} - \omega_z \frac{\partial L}{\partial \omega_y},$$

. . . . .

Il ne nous reste qu'à déterminer l'influence de ce couple; nous parviendrons ainsi à connaître le mouvement  $M'_2$ .

Les dérivées de  $L$  qui entrent dans les dernières formules ont les valeurs

$$\frac{\partial L}{\partial \omega_x} = I(r_y j_z - r_z j_y), \dots$$

En vertu de la loi des aires elles seraient constantes et par conséquent les premiers termes de  $C_x, \dots$  s'annuleraient si le mouvement dans l'orbite ne fût pas dérangé par le mouvement de rotation.

Les autres termes de  $C_x, \dots$  représentent un couple dont l'axe est normal à celui de  $\omega$ . Ce couple laisse donc constante la vitesse de rotation, mais donne lieu à une pré-

cession de l'axe de rotation. Cet axe se déplace avec une vitesse angulaire dont, si  $Q$  est le moment d'inertie, les composantes sont données par

$$-\frac{I}{Q}(v_y j_z - v_z j_y), \dots$$

L'axe de rotation tourne donc à chaque instant autour d'un axe qui est perpendiculaire au plan de l'orbite.

§ 26. Je terminerai cette étude par quelques remarques.

a) Le mouvement de l'axe de rotation que nous venons de déterminer est accompagné d'une précession semblable du plan de l'orbite, qu'on déduit également de la fonction de Lagrange trouvée.

b) L'équation de Hamilton peut nous faire connaître non seulement le couple des forces, mais les forces individuelles mêmes qui le produisent. Seulement, on doit considérer pour cela des déplacements virtuels quelconques et les calculs deviendraient extrêmement compliqués.

En réduisant tout au simple cas  $M_2$  (sans autre mouvement que la rotation), dans lequel on peut se servir de la mécanique ordinaire, nous pouvions être sûrs que la connaissance du couple résultant suffirait pour notre but; cela nous permettait de nous borner à une rotation comme déplacement virtuel.

c) Il a été nécessaire d'appliquer la formule (36) à des cas où la vitesse de rotation n'est pas constante. En effet, même si  $\omega$  serait constant dans le mouvement réel, il ne pourrait pas l'être pour le mouvement varié, parce que  $\varepsilon$  qui doit s'annuler aux limites  $t_1$  et  $t_2$  doit être variable. Il est fort probable que, si la rotation n'est pas constante, il y aura des termes avec  $\omega_x$ , etc. dans la fonction de Lagrange, comme, du reste, elle peut contenir aussi, à la rigueur, des termes avec les dérivées de  $j_x, \dots$  par rapport au temps. Cela donnerait lieu à de nouveaux termes dans les équations finales, mais on peut prévoir que leur influence sera très minime dans les cas qu'on a eu à étudier. Si, par exemple, à côté d'un des termes avec  $\omega_x$ , il y en avait un autre dans

lequel ce facteur serait remplacé par  $\omega_x$ , cette dernière grandeur devrait nécessairement être multipliée par un certain temps  $T$  qui joue un rôle dans le problème, tel que la période de révolution de l'électron ou même le temps que la lumière met à parcourir une dimension du système. Tant que le changement de  $\omega_x$  dans cet intervalle  $T$  reste très petit, par rapport à  $\omega_x$ , même, le terme en  $\omega_x$  pourra être négligé.

LEVI CIVITA: Desidererei chiedere una spiegazione al Prof. Lorentz sull'interpretazione delle componenti di deformazione elastica dal punto di vista relativistico. Dato il carattere indefinito della metrica, le componenti di deformazione si presentano in tre gruppi: relativamente di 6, 3 e 1 elemento. Il primo gruppo ha, evidentemente, l'interpretazione spaziale ordinaria, negli altri due interviene l'elemento tempo. Quale è l'interpretazione fisica di questi due ultimi gruppi?

LORENTZ: Il n'y a pas proprement une interpretation physique.

GIORGI: La déformation di un S-T à 4 dimensions peut se représenter moyennant une matrice à  $4 \times 4$  éléments. Dans l'S, la matrice générale de déformation peut être décomposée dans le produit d'une matrice orthogonale, qui représente un mouvement rigide, et d'une matrice qui correspond à une transformation irrotationnelle, et qui donne la déformation proprement dite (distortion).

Dans l'S, minkowskien on pourrait agir de la même manière: c'est à dire décomposer la matrice à 16 éléments dans le produit d'une matrice correspondante à une transformation de Lorentz (qui tient le lieu d'un mouvement rigide) et d'une matrice qui donnerait la déformation proprement dite, ou distortion. C'est cette dernière matrice qu'il faut employer pour étudier les composantes de déformation dont a parlé Mr. Levi-Civita. Les composantes seront données par les invariants et covariants de cette matrice.

A domanda di SOMMERFELD, LORENTZ risponde di essere sicuro che la formula sulla teoria dell'elasticità deve anche qui corrispondere a quella del signor Herglotz.

# Über die Potentialdifferenz verdünnter Lösungen

von

M. Planck – Berlin

Die Potentialdifferenz zweier aneinandergrenzender Lösungen des nämlichen Lösungsmittels, das sog. Diffusionspotential, spielt zwar im allgemeinen nur eine geringe Rolle unter den verschiedenen Arten von Kontaktspannungen, aber sie besitzt ein besonderes prinzipielles Interesse durch den Umstand, dass man zur Berechnung ihrer Grösse keiner anderen Konstanten bedarf als der absoluten Gaskonstanten und der elektrischen Ladung sowie der Beweglichkeitszahlen der Ionen. Denn in einem beliebigen ungleichmässig konzentrierten hinreichend verdünnten Elektrolyten ist, wie zuerst Nernst gezeigt hat, sowohl das lokale Potentialgefälle als auch der ganze zeitliche Verlauf des Diffusionsvorganges vollkommen bestimmt, wenn man die van't Hoff'sche Theorie des osmotischen Druckes kombiniert mit der Arrhenius'schen Theorie der elektrolytischen Dissoziation und der dadurch bedingten unabhängigen Wanderung der Ionen.

Ein jedes Ion bewegt sich nämlich unter der Einwirkung zweier verschiedener Kräfte: der durch sein Konzentrationsgefälle bedingten osmotischen Kraft und der durch das Potentialgefälle bedingten elektrischen Kraft, nach Massgabe seiner Beweglichkeit, und das Potentialgefälle ist dadurch bestimmt, dass in jedem Augenblick und überall die entgegengesetzten elektrischen Ladungen sich neutralisieren, also für einwertige positive Ionen mit den Konzentrationen  $c'$ ,

$c'', c''', \dots$  und einwertige negative Ionen mit den Konzentrationen  $\bar{c}', \bar{c}'', \bar{c}''', \dots$

$$c' + c'' + c''' + \dots = c' + c'' + \bar{c}''' + \dots = c \dots \quad (1)$$

Werden die entsprechenden Beweglichkeitszahlen mit  $u', u'', u''', \dots$ , beziehungsweise  $v', v'', v''', \dots$  bezeichnet, und setzt man zur Abkürzung:

$$\begin{aligned} u'c' + u''c'' + u'''c''' + \dots &= U \\ v'\bar{c}' + v''\bar{c}'' + v'''\bar{c}''' + \dots &= V, \end{aligned} \quad (2)$$

so ergibt sich auf dem angegebenen Wege für das Gefälle des elektrischen Potentials  $\varphi$ :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = - \frac{RT}{\varepsilon} \cdot \frac{1}{U + V} \cdot \frac{\partial (U - V)}{\partial x}, \quad (3)$$

woraus durch Integration die Potentialdifferenz ( $R$  Gaskonstante,  $T$  Temperatur,  $\varepsilon$  Ladung eines Ions) aus dem Konzentrationsgefälle zu berechnen ist.

In dieser Form versagt aber die Formel gerade in dem interessantesten Falle: dem der Berührung zweier homogener Elektrolyte. Denn hier ist das Konzentrationsgefälle durchweg gleich Null, während die Konzentrationen selber an der Berührungsfläche unstetig sind. Macht man die naheliegende Annahme, die Unstetigkeitsfläche zu ersetzen durch eine Übergangsschicht von kleiner aber endlicher Dicke, so werden die Konzentrationen stetig, während die Konzentrationsgefälle innerhalb der Schicht sehr grosse Werte annehmen. Aber je nach der Art des Übergangs fällt die Potentialdifferenz der beiden Lösungen:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = E = \int_1^2 \frac{\partial \varphi}{\partial x} dx \quad (4)$$

verschieden aus, und um zu einem bestimmten Wert von  $E$  zu gelangen, ist eine besondere Voraussetzung nötig. Eine derartige Voraussetzung habe ich durch folgende Betrachtung eingeführt.

Geht man von einer beliebigen Beschaffenheit der Grenzschicht aus, so wird sich dieselbe im allgemeinen sehr schnell ändern. Denn sowohl die osmotische als auch die elektrische Kraft ist innerhalb der Schicht sehr gross. Es wird daher sehr bald ein quasi-stationärer Zustand eintreten, der dadurch bedingt ist, dass die beiden sehr grossen Kräfte sich gegenseitig nahezu kompensieren, so dass die aus dem Gegenspiel der beiden Kräfte herrührende zeitliche Änderung der Konzentration klein ist gegen die aus der Wirkung jeder einzelnen Kraft herrührenden Änderung. Für den so definierten quasi-stationären Zustand ergibt sich ein ganz bestimmter, von der Dicke der Übergangsschicht unabhängiger Wert von  $E$  aus der Gleichung (4).

Bedenklich bleibt bei dieser Deduktion freilich noch der Sprung des Konzentrationsgefälles an den Grenzen 1 und 2 der Übergangsschicht. Aber ich glaube, dass der dadurch bedingte Fehler von verschwindender Grössenordnung ist, weil für eine unendlich dünne Übergangsschicht der Einfluss des Sprunges der Konzentration den des Sprunges des Konzentrationsgefälles weitaus überwiegen dürfte.

Für einwertige Ionen führt die Berechnung auf eine transzendente Gleichung <sup>(1)</sup>. K. R. Johnson <sup>(2)</sup> hat auch einen Fall mehrwertiger Ionen durchgerechnet. Auch sonst ist diese Theorie mehrfach behandelt worden (von N. Bjerrum <sup>(3)</sup>, I. Guyot <sup>(4)</sup> <sup>(5)</sup>, G. Gouy <sup>(6)</sup>, E. Denina <sup>(7)</sup>), aber an Versuchen, sie durch eine bessere zu ersetzen, ist mir nur ein einziger bekannt geworden, von P. Henderson <sup>(8)</sup>.

Henderson ersetzt die von mir gemachte Annahme durch

---

<sup>(1)</sup> M. PLANCK - « Ann. d. Phys. » 40, p. 561, 1890.

<sup>(2)</sup> K. R. JOHNSON - « Ann. d. Phys. » 14, p. 995, 1904.

<sup>(3)</sup> N. BJERRUM - « Zeitschr. phys. Chem. » 53, p. 428, 1905.

<sup>(4)</sup> I. GUYOT - « Journ. d. Phys. » 6, p. 530, 1907.

<sup>(5)</sup> I. GUYOT et B. BRUNHES - « Journ. d. Phys. » 7, p. 27, 1908.

<sup>(6)</sup> G. GOUY - « Journ. chim. phys. » 14, p. 185, 1916.

<sup>(7)</sup> E. DENINA - « Gazz. chim. ital. » 56, p. 798, 1926.

<sup>(8)</sup> P. HENDERSON - « Zeitschr. phys. Chem. » 59, p. 118, 1907; 63, p. 325, 1908.



eine andere, höchst einfache und anschauliche, indem er voraussetzt, dass die Lösung in irgend einem Punkt der Übergangsschicht sich additiv zusammensetzt aus einem Bruchteil  $\alpha$  der Lösung 1 und dem komplementären Bruchteil  $1 - \alpha$  der Lösung 2, also

$$c' = \alpha c'_1 + (1 - \alpha) c'_2 \quad (5)$$

u. s. w. für alle Ionen, wobei  $\alpha$  für sämtliche Ionengattungen den nämlichen Wert besitzt und nur von  $x$  abhängt. Man kann das auch so ausdrücken, dass man sagt: die Lösungen vermischen sich als Ganzes durch einfache Konvektion.

Der Vorteil dieser Annahme beruht darauf, dass die Beschaffenheit der Lösung in der Übergangsschicht nur von einem einzigen Parameter  $\alpha$  abhängt, der für die Lösung 1 den Wert 1, für die Lösung 2 den Wert Null besitzt.

Henderson hat zur Berechnung von  $E$  nicht die allgemeine, sondern eine thermodynamische Methode benützt. Aber eine nähere Betrachtung, auf die ich hier nicht eingehen will, zeigt, dass man auf diesem Wege zu der nämlichen Formel für  $E$  gelangt wie oben. Der Zusammenhang von  $\alpha$  mit der räumlichen Koordinate  $x$  bleibt dabei ganz offen. In der Tat kann man in der Differentialgleichung (3) für  $\varphi$  und ebenso in dem Integralausdruck (4) für  $E$  einfach  $dx$  durch  $d\alpha$  ersetzen und erhält dann allgemein als Potentialdifferenz nach Henderson:

$$E_H = \frac{RT}{\epsilon} \cdot \frac{U_1 - U_2 - V_1 + V_2}{U_1 - U_2 + V_1 - V_2} \cdot \log \frac{U_1 + V_1}{U_2 + V_2} \quad (6)$$

abweichend von der Potentialdifferenz  $E_P$  nach Planck.

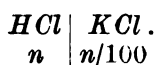
Die Formeln stimmen überein für einige wichtige spezielle Fälle. Für  $c_1 = c_2$  (Gesamtkonzentration) ist beispielsweise

$$E_P = \frac{RT}{\epsilon} \cdot \log \frac{U_1 + V_2}{U_2 + V_1} \quad (7)$$

Ist nun ausserdem  $V_1 = V_2$  oder auch  $U_1 = U_2$ , so fällt  $E_H$  mit  $E_P$  zusammen.

Systematische Messungen zur Vergleichung der Leistungsfähigkeit der beiden Formeln sind vor kurzem ausgeführt worden von Paul F. Büchi <sup>(1)</sup>, mit dem Ergebnis, dass die Formel von Henderson in allen untersuchten Fällen den Vorzug verdient. Indessen glaube ich nicht, dass man die Messungen von Büchi in irgend einen Zusammenhang mit meiner Formel bringen kann. Denn diese ergibt das eigentliche Diffusionspotential mit Ausschluss jeglicher Konvektion. Bei den Versuchen von Büchi aber ist der Einfluss von Konvektionsströmen nicht nur nicht nach Möglichkeit vermieden, sondern durch Verzicht auf jegliche die freie Zirkulation der Flüssigkeiten hemmenden Mittel, zb. stopfende Watte, sogar mit Absicht begünstigt worden. Ausserdem wurden die Messungen nicht unmittelbar nach der Zusammenbringung der beiden Lösungen, sondern erst etwa eine Stunde später ausgeführt, nachdem sich schon merkliche Änderungen der Potentialdifferenz vollzogen hatten.

Zur Vergleichung der beiden Formeln wird man selbstverständlich am besten solche Fälle untersuchen, für welche die Werte  $E_H$  und  $E_P$  möglichst verschieden sind. Der grösste von Büchi untersuchte Unterschied findet sich beim Fall der Potentialdifferenz zwischen Salzsäure in normaler Verdünnung und Kalium-Chlorid in einhunderstel-normaler Verdünnung bei Zimmertemperatur:



Dabei ist:

$$E_H = 94,2 \text{ mV}, \quad E_P = 83,5 \text{ mV}.$$

Man kann aber durch Verwendung verschiedener Anionen die Differenz von  $E_H$  und  $E_P$  noch erheblich steigern. Ich hoffe, darüber bald an anderer Stelle näheres berichten zu können.

---

<sup>(1)</sup> P. F. BÜCHI – « Zeitschr. f. Elektrochemie » p. 30, 443, 1924.

Es dürfte gewiss von prinzipiellem Interesse sein, die beiden Formeln auch unter dem Gesichtspunkt zu vergleichen, dass man Konvektionsströme möglichst ausschliesst, vielleicht am gründlichsten durch Einschaltung einer Tonzelle zwischen den beiden Lösungen, und so das eigentliche Diffusionspotential zu trennen von dem zusätzlichen durch den Einfluss der Konvektion bedingten Potential.

---

LORENTZ: Ich möchte nur bemerken, dass ich ebenso wie Prof. Planck der Meinung bin, dass die Uebereinstimmung der von ihm genannten Versuche mit der Henderson'schen Formel wohl daher rührt, dass Konvektion im Spiel gewesen ist. Für diejenigen Fälle, wo man es mit reiner Diffusion zu tun that, scheint mir die Theorie Prof. Planck's sehr überzeugend zu sein. Ich habe sie immer als eine der schönsten Leistungen der theoretischen Physik betrachtet.

PLANCK: Was mich nicht befriedigt, das ist der Knick des Konzentrationsgefälles an den beiden Grenzflächen der Uebergangsschicht. Dieser Knick ist der Theorie fremd, allein ich glaube, dass der Fehler der sich daraus ergibt von kleiner Grössenordnung ist.

# L'effetto Volta e la teoria elettronica della pila

O. M. Corbino - Roma

1. Con la scoperta della pila Alessandro Volta dava alla Scienza il primo e più semplice strumento di produzione della corrente elettrica, e apriva la via allo studio degli effetti della corrente e alle loro mirabili applicazioni; ma poneva, insieme, alla Fisica un problema tormentoso, al quale, dopo oltre un secolo di indagini e di discussioni, non fu ancora data una definitiva risposta.

Le indagini e le discussioni sul funzionamento della pila non vanno però considerate come esercitazioni vane e infruttuose; si deve anzi a quelle indagini, direttamente o indirettamente, la scoperta di molti importanti fenomeni nuovi, e anche la costruzione di capitoli fondamentali della Elettrologia. Perfino negli studi più recenti sui fenomeni termionici e fotoelettrici ricompare sotto veste nuova la secolare contesa, con risultati per alcuni aspetti decisivi.

La teoria del contatto che lo stesso Volta fondò e che gli servì di guida nella sua grande scoperta suole essere ritenuta come una feconda ma insostenibile ipotesi di lavoro. Se le considerazioni che esporrò in questo studio sono attendibili, si deve invece ritenere che quella teoria, naturalmente integrata coi concetti sopravvenuti della Energetica, è ancora sostanzialmente esatta, al lume dei fatti più recentemente osservati e di una loro giudiziosa interpretazione.

\*\*\*

2. *L'effetto Volta.* — Cominceremo dalla enunciazione del fenomeno fondamentale scoperto dal Volta, e che, dopo lunga e profonda discussione critica delle circostanze sperimentali atte a produrlo, può considerarsi come sicuramente accertato.

*Due metalli in contatto creano nello spazio anche perfettamente vuoto che li circonda un campo elettrico, il quale è nei suoi effetti esterni del tutto indistinguibile da quello che si otterrebbe attribuendo ai due metalli due potenziali elettrostatici diversi  $V_1$  e  $V_2$ . La differenza dei potenziali  $V_1$  e  $V_2$  dipende solo dalla natura dei metalli.*

Questo fenomeno si designa col nome di effetto Volta. Egli ne scoperse l'esistenza nell'aria, con la celebre esperienza dei due dischi di rame e di zinco tenuti da sostegni isolanti, portati prima in contatto, poi separati e saggiati con l'elettroscopio. Parve per molto tempo che il campo elettrico constatato fra i due metalli avesse per origine un'azione chimica disuguale esercitata su di essi dall'atmosfera gassosa che li ricopre; e che perciò quel campo, e con esso l'effetto Volta, sparirebbero se i due metalli, trovandosi nel vuoto assoluto, fossero sottratti a ogni azione chimica superficiale. Questo dubbio non è più consentito dopo un esame approfondito dei risultati di esperienze antiche e recenti. È ben vero che un'atmosfera di gas chimicamente attivo per qualcuno dei due metalli può perturbare il valore del campo elettrico e anche invertirne il senso; ma ciò solo pel fatto che alle primitive superfici metalliche si sostituiscono superfici alterate, e che il campo elettrico esterno dipende solo dalle superfici più esterne dei corpi in contatto (legge delle tensioni del Volta). Si tratta perciò di perturbazioni create dal gas ambiente a un fenomeno che si produce in maniera ed entità ben determinate fuori del gas e di ogni azione chimica. Ciò risulta con particolare nettezza dalle esperienze dirette del Peruca, e da quelle sull'effetto termoelettronico di Richardson, e ancora meglio dalle ricer-

che di Millikan (1916-1921) e di altri sui fenomeni fotoelettrici. Già le misure dirette del Perucca, il quale ripeté l'esperienza del Volta nel vuoto con superfici metalliche direttamente formate per distillazione nel vuoto e nello stesso apparecchio di misura, sono esenti dal dubbio dell'influenza di un'atmosfera superficiale gassosa che potrebbe rendere illusori i risultati. Quanto agli altri procedimenti elettronici, pur trattandosi di metodi indiretti di indagine sulla questione, è opportuno darne una illustrazione per la loro grande efficacia probativa.

Un metallo è allo stato neutro e non crea alcun campo elettrico intorno a sè se la somma algebrica delle sue cariche intra ed extra-atomiche è nulla; togliendo o aggiungendo elettroni al metallo inizialmente allo stato neutro, se ne muta il potenziale elettrostatico e sorge al suo esterno un campo elettrico.

Ma il togliere un elettrone al metallo, sia pure di quelli extra-atomici cui è dovuta la conducibilità elettrica, e il portarlo nelle immediate vicinanze di esso, implica, come l'esperienza dimostra, la necessità di eseguire un lavoro, indipendente dal potenziale *elettrostatico* al quale il metallo si trova. Possono gli elettroni venir fuori spontaneamente da un metallo caldo (fenomeno termoionico di Edison); in tal caso il lavoro di uscita è fatto a spese della forza viva che possiedono gli elettroni nel metallo e che aumenta con la temperatura.

Il meccanismo è analogo a quello che permette la evaporazione spontanea di un liquido nel vuoto. E come si parla del calore di evaporazione interno, cioè del lavoro necessario per la separazione di una molecola di vapore dal suo liquido, così si considera una specie di energia di vaporizzazione degli elettroni dal metallo, esprimibile con l'energia che un elettrone deve impiegare per staccarsi da esso. Ad alta temperatura l'emissione di elettroni diviene abbondante; essi si possono raccogliere su una placca disposta avanti a un filo incandescente, applicando tra filo e placca una tensione elettrica opportuna. Si ha allora una corrente

elettrica permanente dalla placca al filo. È il fenomeno utilizzato nella lampada termoionica cui deve i suoi più grandi progressi la Radiotelegrafia e Radiotelefonica moderna.

La teoria di queste emissioni elettroniche di temperatura è stata svolta dal Richardson. Egli dedusse una relazione tra la corrente termoionica, la temperatura  $T$  del filamento e l'energia di estrazione di un elettrone. L'esperienza permette così, attraverso a varie difficoltà, di ottenere il valore di questa energia.

Si può anche procedere a una determinazione diretta dell'energia di estrazione, profittando della fatta constatazione che il filo emettente elettroni si raffredda alquanto, come un liquido che evapora; dal calore assorbito nella emissione elettronica e dal numero di elettroni emessi si è potuto dedurre l'energia necessaria alla estrazione di un elettrone. Si sono così, per i corpi su cui si è sperimentato, ottenuti valori praticamente eguali a quelli determinati applicando la formola di Richardson.

Tale energia può anche essere comunicata agli elettroni da un'onda elettromagnetica che cade sul metallo; da ciò la proprietà dei metalli di emettere elettroni sotto l'azione della luce. È il fenomeno della fotoelettricità, oggetto di studi svariati che avevano piuttosto un carattere empirico. Una profonda sistemazione fu apportata al fenomeno dalla celebre formula di Einstein.

Secondo questa formola, connessa alla teoria dei quanti, la luce di frequenza  $\nu$ , e di qualsiasi intensità, provoca l'uscita di elettroni da un metallo, solo se il prodotto di  $\nu$  per la costante  $h$  di Planck (eguale a  $6,55 \times 10^{-27}$ ) supera l'energia  $W$  necessaria a strappare l'elettrone dal metallo. Perciò determinando la frequenza minima  $\nu_0$  alla quale comincia l'emissione elettronica, e quindi la scarica del metallo fortemente caricato di elettricità negativa, si ha:

$$W = h\nu_0.$$

L'energia di estrazione può essere valutata in Volt; dire che l'energia di estrazione elettronica per un certo metallo è  $V$

Volt significa che per estrarre un elettrone (valore assoluto della carica  $e$ ) dal metallo e portarlo nelle sue immediate vicinanze occorre il lavoro  $Ve$ . Naturalmente se il metallo si trova a un potenziale *elettrostatico*  $v$ , e se si vuole estrarre un elettrone e portarlo a distanza, fin dove il potenziale è zero, occorrerà un lavoro totale  $(V + v)e$ . La somma  $V + v$  potrebbe chiamarsi *potenziale totale elettronico* del metallo.

Ora appunto il *potenziale*  $V$  che misura l'energia di estrazione degli elettroni dal metallo è risultato diverso per metalli diversi; e lo si è potuto determinare nei migliori vuoti oggi raggiungibili, in condizioni da escludere ogni azione chimica, e con superfici fresche ottenute per tagli meccanici fatti nel vuoto su metalli puri.

Il fatto che a metalli diversi  $M_1$ ,  $M_2$  competono energie di estrazione diverse:  $W_1 = eV_1$  e  $W_2 = eV_2$  richiede come conseguenza necessaria l'esistenza dell'effetto Volta.

Per chiarire questa connessione ricorrerò a una rappresentazione che si dimostrerà utilissima in tutto il presente studio.

Si faccia corrispondere il metallo a una soluzione di cui il corpo sciolto rappresenti le parti fisse del metallo e il solvente il fluido elettronico. Due metalli diversi saranno rappresentati da due soluzioni diverse, e il metterle in contatto, cioè il rendere possibile il passaggio di elettroni dall'uno all'altro, equivarrà a mettere in comunicazione due soluzioni attraverso a una parete semipermeabile, cioè a una parete che lasci passare liberamente le molecole d'acqua e non quelle del corpo disciolto.

Dimentichiamo, per il nostro scopo, il meccanismo fornito dalla teoria delle soluzioni per spiegare lo stato di essa, e cioè l'assimilazione del soluto a un corpo gassoso che tende a espandersi in un maggiore volume di solvente, e produce i noti fenomeni della pressione osmotica. Consideriamo perciò il fatto empirico del passaggio di acqua dalla soluzione A alla soluzione B (fig. 1)

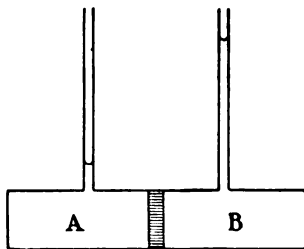


Fig. 1



attraverso al setto semipermeabile, e dell'equilibrio finale che si raggiunge per un certo dislivello, come il risultato di un'attrazione fittizia della soluzione per il solido, in quanto questa attrazione è maggiore nella soluzione *B* che nella *A*. Avremo con ciò un *modello* di due metalli in contatto, e ai quali spetta energia diversa di vincolamento per gli elettroni.

Come si è detto, la soluzione *B* di maggiore attrazione per l'acqua aspira acqua da *A*, e nei tubi piezometrici connessi ad *A* e *B* si manifesta un dislivello crescente col tempo; a un certo punto la pressione idrostatica in *B* diventa tanto maggiore di quella in *A* da arrestare l'ulteriore afflusso di acqua da *A* verso *B*.

*Tra le due soluzioni si ha allora passaggio indifferente di acqua nei due sensi, ma diversa pressione idrostatica.*

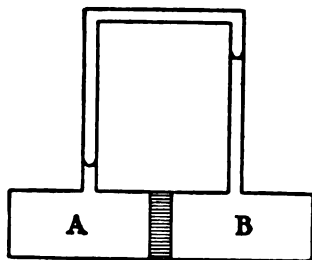


Fig. 2

Egual indifferenza di movimento dell'acqua allo stato di vapore si avrebbe fra gli estremi dei tubi piezometrici se riuniti fra loro da un tubo vuoto (fig. 2). Il dislivello fra le superfici libere compensa la diversa pressione di vapore che deriva dal diverso calore interno di vaporizzazione delle due soluzioni.

L'indifferente passaggio nei due sensi delle molecole d'acqua sia attraverso alla parete semipermeabile sia attraverso al tubo superiore contenente il vapore d'acqua si ottiene perciò, nonostante la differente attrazione delle soluzioni *A* e *B* per le molecole d'acqua, in virtù della diversa pressione idrostatica e del diverso livello delle superfici libere.

In modo del tutto analogo se due metalli diversi *A* e *B* (fig. 3) sono riuniti in *C*, il posto del contatto equivale alla parete semipermeabile del caso precedente; il fluido elettronico si sposta dal metallo *A* di minore a quello *B* di maggiore energia *W* di vincolamento elettronico, e il metallo *B* si carica negativamente. Se le parti affacciate di *A* e *B* possono espellere elettroni per emissione termoionica, si ha

indifferenza di movimento degli elettroni dall' interno di *A* all' interno di *B* o viceversa, sia attraverso alle pareti affacciate (evaporazione elettronica) sia attraverso al contatto *C* (Richardson). Ma a questa indifferenza di movimento corrisponde un potenziale elettrostatico diverso dei metalli *A* e *B* e un campo elettrico tra le parti affacciate, vicine o lontane. Nei due metalli l'elettricità negativa si trova come l'acqua nelle fig. 1 e 2; al dislivello idrostatico fa riscontro il diverso potenziale elettrostatico dei metalli della fig. 3.

La differenza fra i potenziali elettrostatici assunti dai metalli proviene perciò dalla differente energia di estrazione degli elettroni dai metalli diversi. Siano esse  $W_1 = eV_1$  e  $W_2 = eV_2$ ; dalle esperienze termoioniche e fotoelettriche si conoscono i valori di  $W_1$  e  $W_2$  o della loro differenza; e se ne deduce il valore di  $V_1 - V_2$ . Questa differenza, secondo le misure di Millikan, *risulta precisamente eguale alla differenza dei potenziali elettrostatici manifestata dall'effetto Volta*, e misurata pure dal Millikan, con le stesse cure, per mezzo del valore del campo elettrico esistente fra i due metalli.

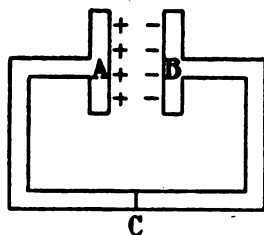


Fig. 3

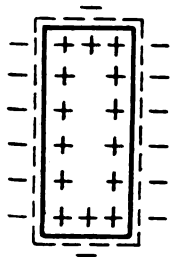


Fig. 4

La variabilità constatata nei valori dell'energia di estrazione  $W$ , ottenuti col metodo termoionico o con quello fotoelettrico, in relazione alle varie condizioni di purezza del metallo e di liberazione dall'atmosfera gassosa superficiale, fa riscontro alla nota mutabilità dell'effetto Volta per le medesime cause. Ma, come per l'effetto Volta, anche nella emissione termoionica e fotoelettrica si è ormai generalizzata l'opinione che ci troviamo di fronte a

proprietà intrinseche dei metalli, perturbate ma non create dalle alterazioni superficiali o da contaminazioni gassose.

Procuriamo di rappresentarci, in base a quanto si è detto, lo stato di due metalli prima o dopo il contatto.

Il metallo *A* (fig. 4) abbia l'energia di vincolamento con

gli elettroni  $W_A$ ; ciò significa che un elettrone per abbandonare il metallo e portarsi nelle sue immediate vicinanze, ma fuori di esso, deve compiere un lavoro  $W_A$ . Le cose vanno, perciò *come se* il metallo fosse circondato da una pellicola doppio-strato di cariche positive e negative, di potenza (prodotto della densità elettrica per lo spessore dello strato) proporzionale a  $\frac{W_A}{e}$ . Può anche dirsi che per staccare un elettrone dal metallo *allo stato neutro* e portarlo appena fuori di esso bisogna fare un lavoro *come se* il metallo si trovasse al potenziale *fittizio*  $V_A = \frac{1}{e} W_A$  e si volesse portare l'elettrone *all'infinito*. Si osservi perciò che questo potenziale *fittizio* che potremo chiamare *potenziale interno* o *fotoelettrico*, o *intrinseco* non ha nulla da fare col potenziale elettrostatico ordinario del metallo. Quel potenziale interno potrebbe essere, ad esempio, di milioni di Volt se invece di un elettrone di conduzione si dovesse estrarre un elettrone dalla corteccia  $K$  di un atomo di Radio.

Quando un altro metallo  $B$ , che ha il suo potenziale interno e la sua corrispondente pellicola doppio-strato, viene portato in contatto con  $A$ , nella regione di contatto le due pellicole virtuali si fondono in una, di potenza minore, corrispondente a  $V_A - V_B$ , perchè delle cariche negative si spostano dall'uno all'altro, e i due metalli assumono due potenziali elettrostatici diversi. Nel nuovo stato permanente spostiamo un elettrone dall'interno di  $A$  all'interno di  $B$  (fig. 3) seguendo due vie diverse. Una prima volta uscendo dal piatto  $A$ , traversando lo spazio interposto tra i piatti, entrando in  $B$ . Si avrà un lavoro nullo, poichè la differenza dei lavori di uscita e di entrata nei metalli è compensata dal lavoro per superare il campo interposto tra  $A$  e  $B$ . Come seconda via si giunga da  $A$  a  $B$  nell'interno dei conduttori, cioè attraverso al contatto. Si avrà pure lavoro nullo, perchè il doppio strato al contatto ha la funzione dello spazio esterno interposto tra i piatti e compensa la differenza dei potenziali interni di  $A$  e  $B$ .

Nel modello idroosmotico avviene altrettanto. Trasportando una molecola d'acqua attraverso la membrana semipermeabile, si ha un lavoro nullo, perchè si compensano la diversa pressione idrostatica e la diversa attrazione delle due soluzioni per l'acqua. L'acqua può anche passare senza compiere lavoro attraverso al tubo che mette in comunicazione le fasi vapore.

Si osservi che

$$V_A + v_A = V_B + v_B$$

dove  $V_A$  e  $V_B$  sono i potenziali fotoelettrici o intrinseci e  $v_A$  e  $v_B$  i potenziali elettrostatici acquistati dai due metalli dopo il contatto. Abbiamo chiamato la somma  $V_A + v_A$  potenziale totale elettronico del metallo  $A$ . Si può dire perciò che il contatto tra i due metalli, mentre crea la differenza dei potenziali elettrostatici, e quindi il doppio strato al contatto, eguaglia i potenziali elettronici totali dei due metalli.

I sostenitori della teoria dell'anticonatto, affermando che i due metalli si portano allo stesso potenziale, pensano evidentemente al potenziale elettronico totale.

\*\*\*

3. *La pila a gas ionizzato.* — Ci proponiamo adesso di stabilire quali rapporti intercedono fra l'esistenza dell'effetto Volta e il funzionamento della pila voltaica. Ma prima di iniziare questa indagine, esamineremo due tipi di pile non idroelettriche, per le quali è più facile stabilire quelle relazioni.

Cominceremo dalla pila a gas ionizzato.

Introduciamo fra i piatti  $A$  e  $B$  (fig. 3) un gas chimicamente inerte, esempio dell'argon, e ionizziamolo, per esempio con un fascio di raggi  $X$ .

Se i piatti fossero di egual metallo non esisterebbe alcun campo elettrico fra  $A$  e  $B$ ; i ioni dei due segni si ricombierebbero in parte direttamente; gli altri urtando sui piatti cederebbero in misura eguale tanto sull'uno che sull'altro le loro cariche opposte; è il noto fenomeno della ricombi-

nazione dei ioni sulle parti metalliche, ricombinazione che non dà luogo a fenomeni elettrici macroscopici, ma solo a uno sviluppo locale, in forma di calore, dell'energia di ricombinazione dei ioni medesimi.

Ma se i piatti *A* e *B* sono di metalli diversi, i ioni positivi, per l'esistente campo elettrico, si muoveranno prevalentemente verso *B* e i negativi verso *A*. Una corrente continua di elettroni traverserà il sistema dei due metalli, da *A* verso *B*, attraverso al contatto *C*, e il metallo si riscaldierà per il passaggio della corrente. L'energia svolta nel circuito sarà prelevata dall'energia di ricombinazione dei ioni, che in un certo senso riequilibrano le loro cariche attraverso all'intero circuito metallico, mentre senza il campo elettrico fra i due piatti l'energia corrispondente si sarebbe svolta, come calore, localmente sulle facce dei piatti dove avviene la ricombinazione.

Si riconosce da ciò come avvenga che la differenza di potenziale elettrostatica esterna fra i due metalli, la quale non sarebbe di per sè sola capace di alimentare una corrente continua con sviluppo permanente di energia, renda possibile ad una sorgente esterna di energia, quella che ionizza il gas tra i piatti, di funzionare da alimentatrice energetica della corrente. La differenza di potenziale elettrostatica fra i piatti disciplina, in parte, il moto dei ioni, che sarebbe senza di essa pienamente disordinato: ed è tanto necessaria alla produzione della corrente da potersi ben considerare come la causa fisica di essa, pur senza essere la sorgente dell'energia svolta nel circuito.

Una pila come qui è stata descritta non è un semplice schema concettuale, ma può essere realizzata. Così avendo rinchiuso in un tubo contenente 100 millicurie di emanazione, e azoto a pressione ordinaria, due piccole lamine di rame e di zinco affacciate, io ho constatato in un galvanometro che rilega le lamine una corrente notevole, che può essere annullata intercalando nel circuito una forza elettromotrice dell'ordine di grandezza dell'effetto Volta, e opposta ad esso.

\*\*\*

4. *La pila meccanica.* — I piatti  $A$  e  $B$  di metalli diversi siano uniti a due fili flessibili del corrispondente metallo, e questi siano in contatto permanente nel punto  $C$ . Inoltre il piatto  $B$  si possa avvicinare fino a  $B'$  (fig. 5).

L'esistenza di un campo elettrico permanente fra i piatti  $A$  e  $B$  richiede che sulle superfici di essi siano distribuite cariche elettriche opposte, le quali diverranno più intense nelle parti prospicienti dei piatti quando questi si avvicinano verso la posizione  $A B'$ . Durante l'avvicinamento si renderà disponibile del lavoro meccanico; inoltre i fili di congiunzione saranno sede di una corrente elettrica e di riscaldamento per effetto Joule.

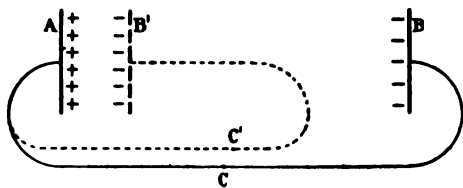


Fig. 5

L'origine dell'energia totalmente svolta si ritrova nel fatto che per l'avvicinamento gli elettroni passano da  $A$  a  $B$ , cioè da un metallo che ha una forza di vincolamento per gli elettroni a uno che ne ha una maggiore.

Essendo  $V_A$  e  $V_B$  i due potenziali interni o fotoelettrici dei due metalli, l'energia liberata per il passaggio di  $n$  elettroni sarà

$$ne(V_A - V_B) = neV$$

dove  $V$  è l'effetto Volta. In questa pila transitoria l'origine dell'energia meccanica e della corrente è perciò tutta nell'effetto Volta.

Se poi si tornano ad allontanare i piatti, si dovrà eseguire lavoro e il filo sarà percorso da una corrente di senso opposto. Con un moto periodico dei piatti si avranno delle correnti alternate, che possono essere raddrizzate da un commutatore comandato dal meccanismo che muove i piatti. Correnti di questo tipo furono ottenute da Majorana; io ne

potei accrescere di molto l'intensità immergendo nel mercurio ed estraendo una lamina di alluminio ricoperta di uno strato isolante dello spessore di qualche micron. Naturalmente in queste esperienze il lavoro di produzione della corrente permanente è fatto dal meccanismo motore.

\*\*\*

5. *Effetto Volta ed effetto Peltier.* — L'analogia idrosmotica ci dà un modello di grande chiarezza per illustrare ciò che avviene nel passaggio della corrente, al contatto di due metalli diversi.

È parsa inconciliabile con la teoria della differenza di potenziale elettrostatico tra i due metalli in contatto l'osservazione seguente. Se esiste al contatto un doppio strato corrispondente alla differenza di potenziale  $V$  dell'effetto Volta, l'elettricità  $q$  passando dall'uno all'altro metallo dovrebbe sviluppare o assorbire una quantità di energia  $qV$ . L'esperienza ha permesso, in vero, di constatare un assorbimento o uno sviluppo di calore al punto di giunzione (effetto Peltier); ma esso è di un ordine di grandezza oltre mille volte minore di quello prevedibile dando a  $V$  i valori normali dell'effetto Volta.

Con questo ragionamento si afferma in fondo che il fenomeno *termico* quale si verifica alla giunzione dei due metalli sia l'unico fatto energetico che si svolge alla giunzione medesima. In realtà le cose vanno diversamente. Corrente elettrica significa circolazione continua di elettroni lungo il metallo; e, al contatto di due metalli diversi, significa passaggio di elettroni da un metallo all'altro.

Sia  $V$  la differenza fra i potenziali elettrostatici dei due metalli, la quantità di elettricità  $q$  svolge effettivamente sul posto una quantità di energia  $qV$ ; ma intanto un numero di elettroni eguale a  $\frac{q}{n}$  traversa il contatto e passa perciò da un metallo che ha l'energia di estrazione elettronica  $W_1 = eV_1$  a un altro che ha l'energia di estrazione  $W_2 = eV_2$ ;

il lavoro  $qV$  è l'equivalente di questo mutamento energetico, dovuto al fatto che ognuno degli elettroni assorbe l'energia  $W_2$ , per uscire dal secondo e restituisce l'energia  $W_1$ , entrando nel primo metallo. Non ci può essere quindi uno sviluppo o un assorbimento di calore corrispondente all'effetto Volta  $V$ . Solo quando  $V$  dipende dalla temperatura  $T$ , la termodinamica insegna che si deve avere, per un elettrone,

$$W_1 - W_2 = eV - eT \frac{dV}{dT}$$

e perciò la parte di energia che si manifesterà come calore di Peltier sarà  $eT \frac{dV}{dT}$  e questa può e suole essere piccolissima rispetto a  $eV$ .

Il modello idroosmotico della fig. 6 chiarisce ancora meglio il concetto sovraesposto. Se a sinistra e a destra della parete semipermeabile sono innestati due manometri metallici,

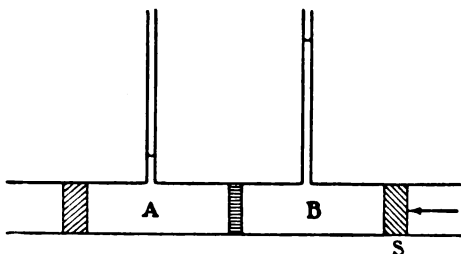


Fig. 6

si constata che essi rivelano una differenza di pressione eguale alla differenza delle pressioni osmotiche fra A e B. Supponiamo che per mezzo dello stantuffo  $S$  si eserciti una pressione su B capace di mettere in moto il liquido; solo l'acqua passerà da B in A attraverso al setto semipermeabile. Un idraulico che ignorasse la proprietà semipermeabile del setto si attenderebbe nella parete semipermeabile manifestazioni termiche corrispondenti al prodotto della quantità di acqua circolante per il dislivello delle pressioni manometriche. E invece l'acqua fluisce nel setto come se la differenza di pressione manometrica non esistesse. Il dislivello manometrico e il corrispondente lavoro fatto sullo stantuffo  $S$  serve solo per dare all'acqua l'energia necessaria ad abbandonare la soluzione B, che ne è più avida, e



passare alla soluzione *A*, che lo è di meno; non per produrre uno sviluppo locale di calore. L'effetto Peltier è perciò un fenomeno in più, che non può corrispondere alla differenza dei potenziali elettrostatici cioè all'effetto Volta, ma solo alla sua variazione con la temperatura.

\*\*\*

6. *La pila a elettrolito. Un modello della pila preso dalla fisica delle soluzioni.* — Si immagini che un sistema di due piatti diversi in contatto elettrico sia immerso in una o più soluzioni elettrolitiche, contenenti perciò ioni dei due segni. Si tratti, per esempio, della pila Daniell (rame, solfato di rame, solfato di zinco, zinco). Si avrà una pila che avrà qualche analogia con quella a gas ionizzato. Avviene in essa che sotto l'azione del campo elettrico esistente fra gli elettrodi, l'anione  $SO_4$  accorre sul metallo elettrostatico positivo, lo zinco: ma anzichè neutralizzare la sua carica e liberarsi, ne stacca un ione di zinco e resta nel liquido carico come prima. Contemporaneamente il catione metallico, il rame, esce dal liquido e si libera sul catodo pure di rame. Il processo perciò lascia inalterato lo ione  $SO_4$  e tutto si riduce al distacco di un ione  $Zn$  dallo zinco e all'entrata di un ione  $Cu$  nel rame, *mentre nel circuito esterno, attraverso al contatto dei due metalli due elettroni passano dallo zinco al rame.*

Si riconosce già, anche prima di ulteriori precisazioni, che a un fenomeno, quale si manifesta nel modo indicato, e che si può svolgere esattamente in senso inverso contrapponendo alla pila una sorgente esterna di forza elettromotrice capace di invertire il campo elettrostatico nell'elettrolito, non può essere completamente estraneo il campo elettrostatico voltiano proprio degli elettrodi in contatto. I due elettrodi rame e zinco rilegati esternamente producono certamente un campo nel vuoto, e *continueranno a produrlo nel dielettrico costituito dal solcente*; questo campo potrà essere perturbato dagli eventuali altri campi che possono

formarsi al contatto dell'elettrolito, cogli elettrodi; ma se, come avviene nella pila Daniell chiusa in un corto circuito, la differenza di potenziale regnante nel liquido è poco diversa da quella che i due elettrodi produrrebbero nel vuoto, o nel solo dielettrico, ciò vuol dire che il campo elettrico voltiano ha una parte notevole nel meccanismo di funzionamento della pila. Solo le pile di concentrazione, con elettrodi eguali fra loro, e costituiti col metallo che trovasi in soluzione, possono avere un funzionamento cui è certamente estraneo l'effetto Volta degli elettrodi.

Ma più chiare illustrazioni sul meccanismo di funzionamento della pila e sulla importanza che ha in tale meccanismo l'esistenza dell'effetto Volta, ci saranno fornite da un modello della pila che ne riproduce con singolare corrispondenza tutte le caratteristiche teoriche e sperimentali.

Abbiamo già rappresentato un metallo con una soluzione, facendo corrispondere il corpo sciolto agli atomi-ioni del metallo e le molecole d'acqua agli elettroni. Spingendo più avanti la rappresentazione empirica, paragoneremo un metallo immerso in una soluzione di un suo sale a una soluzione satura in contatto col corpo disciolto. I ioni positivi interni del metallo corrispondono alle molecole del soluto, gli elettroni di conduzione del metallo corrispondono alle molecole del solvente, per esempio alle molecole d'acqua; infine il soluto con cui il metallo è in contatto sarà il soluto nella fase solida presente in soluzione. Il metallo può guadagnare o perdere solo elettroni in contatto con altri metalli o nel vuoto; può guadagnare o perdere solo ioni metallici, e cioè ioni positivi, attraverso all'elettrolito; così come la soluzione può perdere o guadagnare solo acqua in contatto con altre soluzioni attraverso a un setto semipermeabile o al vuoto; può perdere o guadagnare solo molecole del soluto in contatto con la fase solida di questo.

La combinazione rame-solfato di rame, solfato di zinco-zinco della pila Daniell (fig. 7) corrisponderà perciò a quella rappresentata dalla fig. 8.

In un tubo circolare sono due soluzioni sature, di due

corpi  $A$  e  $B$ , separate in  $\pi$  da un setto semipermeabile fisso e in  $S$  da uno stantuffo mobile; sulle due facce di  $S$  sono addensati i corpi  $A$  e  $B$  allo stato solido, così da mantenere sature le corrispondenti soluzioni anche durante il lento moto dello stantuffo. Sullo stantuffo  $S$  gra-

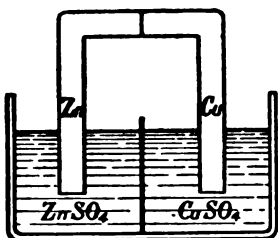


Fig. 7

veranno le due pressioni osmotiche diverse delle soluzioni, ed  $S$  si muoverà; al moto di  $S$ , per esempio verso sinistra, corrisponde una circolazione d'acqua pura attraverso al setto semipermeabile; una diminuzione di volume della soluzione  $A$ , con deposito del soluto  $A$ , e un aumento del volume della soluzione  $B$  con dissoluzione del soluto  $B$ . Il processo è continuo, fino a che lo stantuffo  $S$  nel suo moto raggiunge il setto  $\pi$ , cioè fino a che sparisce la soluzione  $A$ ; naturalmente se è disponibile una sufficiente quantità di soluto  $B$ . Un bagno in cui è immerso tutto l'apparecchio provvede a mantenere costante la temperatura.

In perfetta corrispondenza con il modello, nella pila della fig. 8 gli elettroni circolano, fuori della pila, dallo zinco al rame, attraverso al contatto, che come abbiamo visto al N. 2, funziona da setto semipermeabile;

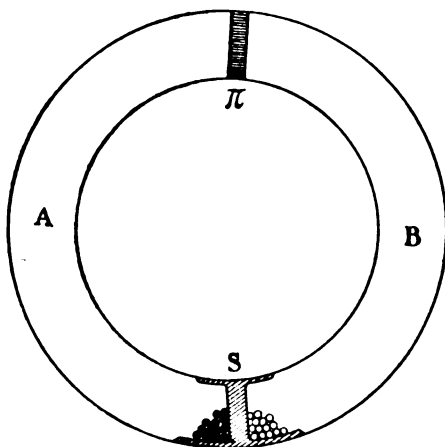


Fig. 8

corrispondentemente lo zinco si distrugge passando allo stato di ioni  $Zn$  nel liquido, mentre il rame dallo stato di ione  $Cu$  si deposita come metallo sulla lastra di rame, e ciò fino a che c'è zinco e solfato di rame disponibili. La differenza di pressione idrostatica tra  $A$  e  $B$  corrisponde,

come abbiamo detto, alla differenza dei potenziali elettrostatici tra zinco e rame.

Perchè l'analogia con la pila sia più prossima, immagineremo che come la formazione di rame da ioni ed elettroni è una reazione esoennergetica, lo sia anche la formazione della soluzione; e perciò la dissoluzione senza lavoro osmotico, cioè quella che si studia al calorimetro, sia esotermica in virtù di una reazione chimica fra il solvente e il soluto: esempio l'acqua e i sali di calcio.

E allora l'origine del lavoro di circolazione dell'acqua nel modello sarà la differente energia di formazione dell'unità di volume delle due soluzioni, e precisamente il cosiddetto calore di dissoluzione con lavoro osmotico. La parte di questa energia di formazione che corrisponde alla produzione di lavoro risulta dalla teoria eguale alla differenza delle pressioni osmotiche delle due soluzioni, ciò che del resto si ottiene anche direttamente dalla considerazione del modo di funzionamento dell'apparecchio.

Analogamente per la pila entreranno in gioco i diversi potenziali interni (fotoelettrici) dei due metalli e la variazione di energia al contatto degli elettrodi con l'elettrolito, per il passaggio dello ione  $Zn$  in soluzione, e per quello dello ione  $Cu$  sul metallo. L'energia complessivamente disponibile sarà data da quella propria della formazione di un certo peso di rame neutro, partendo da ioni  $Cu$  che entrano dalla soluzione, e da due elettroni che entrano dal contatto bimetallico, diminuita dell'energia di formazione corrispondente di un peso equivalente di zinco neutro. Naturalmente queste energie di formazione del metallo non son da confondere col potenziale di ionizzazione doppia dell'atomo isolato.

L'analogia è ulteriormente seguibile. Se si apre il tubo della fig. 8 al posto del setto  $\pi$ , lasciando liberi gli estremi, le pressioni idrostatiche si equilibrano, e cessa la circolazione d'acqua. Così staccando i due metalli della pila al posto del contatto, il campo elettrico dentro l'elettrolito si annulla e il moto dei ioni si arresta. E come le due parti superiori e separate  $A$ ,  $B$  del tubo potrebbero comunicare attraverso

a un tubo contenente la fase vapore, che ricostituirebbe la circolazione, così una evaporazione elettronica fra  $Zn$  e  $Cu$ , tenuti per esempio nel vuoto e ad alta temperatura, ricostituirebbe la corrente, poichè questa comunicazione, come si è detto, equivale a un contatto.

Ancora: se nel tubo della fig. 8 si fa una chiusura orizzontale tanto in  $A$  che in  $B$  al di sopra si avrà la differenza di pressione idrostatica creata dal setto semipermeabile, al di sotto le pressioni liquide saranno all'incirca egualizzate dallo stantuffo mobile  $S$ . Si riconosce da ciò la funzione essenziale del setto semipermeabile, che crea e tende a mantenere la differenza di pressione idrostatica, mentre lo stantuffo mobile tende ad annullarla, donde la circolazione continua per la contrapposizione dei due.

Analogamente se si taglia orizzontalmente la parte superiore della coppia bimetallica, in alto si avrà la differenza di potenziale elettrostatica di Volta, in basso, fra i tronconi di  $Zn$  e di  $Cu$  si avrà una differenza di potenziale elettrostatica molto minore. Può perciò a buon diritto affermarsi che il contatto dei metalli tende a mantenere la differenza dei potenziali elettrostatici; la immersione nel liquido tende a diminuirla, e che perciò l'equilibrio è turbato e si determina la corrente continua. *È l'interpretazione di Volta.*

Naturalmente ciò non esclude che la f. e. m. della pila sia alquanto diversa dall'effetto Volta nel vuoto. Il valore esatto di  $E$ , in virtù dell'applicazione dei due principi della Termodinamica, deve corrispondere alla variazione totale della energia libera che ha luogo *nel totale circuito*, secondo la formula di Gibbs-Helmholtz, la quale non può essere contraria all'interpretazione sintetica data sopra, poichè è indipendente da ogni ipotesi sul meccanismo di produzione della corrente.

Nel caso della pila Daniell, per la quale è piccolo il termine correttivo di Helmholtz, la valutazione dell'energia  $2Ee$  liberata per il passaggio di due elettroni, cioè per lo spostamento nell'elettrolito di un ione metallico bivalente, può farsi nel modo che segue.

Sia  $\overline{W_{Zn}}$  il lavoro di estrazione fotoelettrico di un elettrone dello zinco, e  $\overline{W_{Cu}}$  quello del rame; la liberazione di energia al contatto per il passaggio di due elettroni dallo zinco al rame sarà

$$2(\overline{W_{Cu}} - \overline{W_{Zn}}),$$

trascurando l'effetto Peltier.

Al contatto rame-solfato di rame avviene il passaggio dello ione  $Cu$  dal liquido al rame, con sviluppo di una quantità di energia libera che chiameremo  $W_{Cu}^+$ .

Lo stesso dicasi per lo zinco, che svolgeràà, per il passaggio dello ione  $Zn$  nel liquido, la quantità di energia libera  $-W_{Zn}^+$ .

Avremo perciò in totale

$$(1) \quad 2Ee = 2\overline{W_{Cu}} + W_{Cu}^+ - (6\overline{W_{Zn}} + W_{Zn}^+).$$

Si può così avere  $E$ , f. e. m. della pila, come un rapporto caratteristico di essa, presa globalmente, tra l'energia elettrica totalmente svolta nel circuito e la quantità di elettricità passata.

Procuriamo adesso di distribuire  $E$  fra i vari contatti che hanno sede nel circuito. Si noti intanto che la (1) può mettersi sotto la forma

$$E = \frac{1}{2e} (W_{Cu}^+ - W_{Zn}^+) + \frac{1}{e} (\overline{W_{Cu}} - \overline{W_{Zn}}).$$

Ma l'ultimo termine è l'effetto Volta  $V$ , perciò

$$(2) \quad E = V + \frac{1}{2e} (W_{Cu}^+ - W_{Zn}^+).$$

Se, come avviene nell'elemento Daniell, la f. e. m. della pila è assai vicina all'effetto Volta fra gli elettrodi, ciò significa che  $W_{Zn}^+$  e  $W_{Cu}^+$  sono poco diversi fra loro, e cioè che le energie liberate per il passaggio dello ione dal metallo alla soluzione si compensano in parte nei due elettrodi; o anche che *il grosso del lavoro della pila è dato dal passaggio degli elettroni dallo zinco al rame.*

Questo risultato non deve sorprendere

Occorre infatti chiarire un punto di importanza notevole.

L'elettricità può passare da un metallo all'altro solo allo stato di elettroni; da un metallo ad un elettrolito solo allo stato di ioni metallici. Ma una proprietà è comune a tutti i passaggi. In ogni caso se per estrarre l'unità di carica dal corpo  $A$  occorre il lavoro  $L_A$  e per estrarla da  $B$  occorre il lavoro  $L_B$ , mettendo  $A$  e  $B$  in contatto ha luogo uno spostamento di cariche fino a che sorge tra i due una differenza di potenziale elettrostatica  $V = L_A - L_B$  <sup>(1)</sup>. Ne risulta una conseguenza importante. A ogni contatto dove esiste dalle due parti una diversa energia di vincolamento per l'elettricità, esiste anche certamente una differenza di potenziale elettrostatica, cioè un campo elettrico esterno, e un doppio strato al contatto, equivalente alla differenza di energia; e viceversa a ogni contatto ove si constata tra le due parti una differenza di potenziale elettrostatica con un campo elettrico esterno, esiste una differenza di energia di vincolamento per l'elettricità dalle due parti medesime, e quindi, in un certo senso, una sorgente (positiva o negativa) di energia per il passaggio di elettricità attraverso al contatto. *Da questo lato nessuna differenza può farsi fra ciò che avviene in ciascuno dei tre contatti principali della pila.*

Pertanto se le grandezze  $W_{Cu}^+$  e  $W_{Zn}^+$ , (variazioni di energia libera per il passaggio di un ione dal metallo al liquido), sono diverse da zero, esisterà una differenza di potenziale equivalente fra metallo e liquido e un campo elettrico esterno fra loro; e inoltre poichè esiste certamente la differenza di potenziale elettrostatica fra i due metalli al contatto, e cioè il campo elettrico esterno, esisterà certamente al contatto una sede di variazione di energia, metallo-elettronica, per il passaggio di elettroni da un metallo all'altro. Sola differenza fra i tre contatti è la diversa natura del centro elettrico che li può traversare: l'elettrone al contatto bimetallico, lo ione metallico ai due contatti con l'elettrolito; ma tutti e tre, con

---

(<sup>1</sup>) Si suppone che  $V$  non dipenda dalla temperatura.

le rispettive variazioni energetiche, e i corrispondenti doppi strati che ne derivano, sono efficaci a determinare la corrente; cosicchè non è per nulla giustificato dimenticare il primo e guardare solo agli altri due. *La corrente deriva dal fatto che la somma algebrica delle potenze dei tre doppi strati non è nulla.*

Considerando la formola (1) abbiamo detto che essendo  $E$  vicino a  $V$ , risulta che  $W_{Cu}^+$  e  $W_{Zn}^+$  sono vicini fra loro; ma potrebbero, ciascuno, essere molto grandi o molto piccoli; a  $W_{Cu}^+$  e  $W_{Zn}^+$  corrispondono le differenze di potenziale metallo — liquido, che Volta considerava molto piccole, ciò che non è necessario, poichè solo la differenza interviene nel valore di  $F$ .

Tali differenze di potenziale possono pure considerarsi, come nella formola di Nernst, dipendenti dalla concentrazione dei ioni metallici nella soluzione. Esse dovrebbero però essere misurate *elettrostaticamente*, non con i metodi soliti della elettrochimica *i quali trascurano deliberatamente i salti di potenziale elettrostatico ai contatti dei metalli* e sono sempre soggetti alla incertezza della determinazione del punto zero dei potenziali assoluti metallo-elettrolito.

La conoscenza della differenza di potenziale elettrostatica fra  $Cu$  e  $CuSO_4$ , darebbe  $W_{Cu}^+$  e analogamente per lo zinco. E allora, avendosi dai dati fotoelettrici anche  $2 W_{Cu}^-$ , si potrebbe ricostituire il totale lavoro di formazione della miscela ioni metallici-elettroni, che costituisce il metallo neutro. Questi dati fornirebbero per differenza fra rame e zinco la f. e. m. della pila Daniell.

Si giunge nella ordinaria teoria della pila Daniell a un valore esatto della f. e. m. considerando invece la variazione di energia per la formazione del solfato di zinco e la scomposizione del solfato di rame, e quindi la differenza dei rispettivi calori di formazione ( $Zn$ ,  $O$ ,  $SO_3$ , acqua) e ( $Cu$ ,  $O$ ,  $SO_3$ , acqua) determinati dal Thomsen. Ma si fanno con ciò intervenire degli elementi del tutto estranei all'effettivo funzionamento della pila, che è praticamente indipendente dalla presenza del radicale acido  $SO_4$ ; quegli elementi estranei



si eliminano, naturalmente, nell'eseguire la differenza fra i due calori di formazione.

Se, però, invece di solfati si trattasse, a esempio di nitrati, o in genere di sali qualunque, occorrerebbe ogni volta, per il calcolo della f. e. m., ricorrere ad altre esperienze termochimiche, pure ottenendosi, come è noto per la legge di Hess, lo stesso numero come differenza dei calori di formazione dei sali acquosi omologhi di  $Cu$  e di  $Zn$ .

Assai più semplicemente la teoria elettronica prende in considerazione le energie di formazione degli elettrodi che non dipendono dalla natura del radicale acido, ma solo e in piccola parte dalla concentrazione dei ioni metallici nella soluzione. La stessa semplificazione e unificazione concettuale si ha del resto nella teoria di Nernst, nella quale interviene solo la pressione di soluzione del metallo e la pressione osmotica dei ioni metallici nella soluzione; mentre non entra in conto la presenza dell'anione acido.

7. A questa interpretazione, che inverte l'importanza relativa attribuita comunemente al contatto bimetallico e ai contatti con gli elettroliti, si potrebbe obiettare che il metallo rame si fabbrica, bensì, con ioni metallici che vengono dall'elettrolito e con elettroni che vengono dal contatto bimetallico; ma che la costituzione del metallo neutro avviene in definitiva al contatto con l'elettrolito. Ma se ciò fosse, a questo contatto si dovrebbe trovare la differenza di potenziale elettrostatica corrispondente all'energia globale di formazione  $W_{Cu}^+ + 2W_{Cu}$  che chiameremo  $\mathcal{Q}_{Cu}$ , e al contatto  $Zn - ZnSO_4$  si avrebbe la differenza di potenziale corrispondente a  $\mathcal{Q}_{Zn}$ ; dalla loro combinazione sorgerebbe la f. e. m. totale  $E$ .

Ora per le considerazioni già svolte, le differenze di potenziale di cui stiamo parlando sono quelle elettrostatiche, cui corrisponde perciò un campo elettrico esterno. Ma se in una pila, per esempio, una Daniell, gli elettrodi di rame e di zinco sono prolungati in due piatti pure di rame e zinco formanti un condensatore, questo si carica poco; e cioè solo

fino alla differenza fra 1,06 volt (f. e. m. totale della pila) e l'effetto Volta zinco-rame (circa 0,8 volt). Se fra i due elettrodi, a pila aperta, si ha una così piccola differenza di potenziale elettrostatica, sarà pure piccolo il contributo dato dai contatti liquido-metallo, e liquido-liquido alla f. e. m. totale.

Si noti inoltre che quando constatiamo la formazione di *metallo neutro* dove si deposita il rame, ciò non significa che si sono depositati *atomi neutri*, poichè anzi è ben probabile che nel metallo esistono solo ioni positivi, privi degli elettroni di valenza, e una fitta nube interna di elettroni di conduzione; cosicchè nel costituire il metallo neutro può ben avvenire che lo ione positivo metallico entri dall'elettrolito e *resti tale*, cioè allo stato di ione, mentre gli elettroni entrano dal contatto bimetallico e si mescolano alla nube elettronica.

Sono pertanto quattro le grandezze che caratterizzano il funzionamento della pila; contributo ionico  $W_{Cu}^+$  e contributo elettronico  $2W_{Cu}^-$  relativi al rame; e i due elementi analoghi relativi allo zinco. La parte  $2(W_{Cu}^- - W_{Zn}^-) = 2eV$  dove  $V$  è l'effetto Volta non può essere fornita che dall'efflusso elettronico, come risulta anche dal fatto che nella pila meccanica del n. 4 un lavoro equivalente a  $V$  è compiuto appunto, ed esclusivamente, dallo spostamento di elettroni, poichè manca l'elettrolito. Solo il resto del lavoro,  $W_{Cu}^+ - W_{Zn}^+$ , può nella pila idroelettrica essere fornito dall'elettrolito, e perciò, essendo  $V$  molto vicino a  $E$ , la quasi totalità del lavoro ottenuto spetta all'assorbimento di elettroni che il rame compie dallo zinco, cioè alla stessa causa dell'effetto Volta, mentre in gran parte si compensano i lavori di spostamento dello ione metallico. È il risultato apparentemente paradossale che avevamo enunciato.

\*\*\*

8. CONCLUSIONE. — Accertata l'esistenza dell'effetto Volta anche nel vuoto, e perciò indipendentemente da ogni azione chimica, la coppia bimetallica, ad esempio rame-zinco, costi-

tuisce un mezzo naturale e perpetuo atto a produrre in uno spazio anche di grandi dimensioni un campo elettrostatico; così come un magnete permanente (però con minore stabilità) crea intorno a sè un campo magnetico. La origine dell'energia di questo campo elettrostatico è puramente fisica; essa deriva dalla diversa energia di vincolamento degli elettroni di conduzione ai diversi metalli.

Nella pila a ionizzazione che si ottiene immergendo una coppia bimetallica in un gas ionizzato il campo elettrostatico dovuto all'effetto Volta produce una corrente permanente senza fornire energia propria, ma in quanto esiste una sorgente esterna di energia. In tal caso il campo elettrostatico determina semplicemente, senza eseguire lavoro, un disciplinamento direttivo del moto dei ioni, e quindi una corrente nel filo che unisce i due piatti; l'energia è quella di ricombinazione dei ioni. Ma il campo non può essere trascurato o ignorato. Anche in una dinamo Pacinotti a magnete permanente la corrente è prodotta per virtù del lavoro meccanico esterno, ma il campo induttore è condizione indispensabile a che quel lavoro diventi energia elettrica.

Nelle pile idroelettriche il compito dell'effetto Volta è assai più importante; così nella pila Daniell l'energia è prodotta per virtù della formazione del rame neutro e della distruzione dello zinco neutro; e, come si è visto, in questo processo si deve ritenere che la maggior parte del lavoro ottenuto sia dovuto al passaggio elettronico, e la maggior parte della f. e. m. abbia sede al contatto dei due metalli diversi.

Il caso estremo si ha nella pila meccanica, dove lo spostamento elettronico da solo può produrre lavoro elettrico e lavoro meccanico. Basta pensare a due dischi di rame e di zinco neutri di notevole superficie, situati a distanza e rilegati da un filo. Per il loro avvicinamento si produrrà una corrente e un lavoro meccanico di attrazione, dovuti al fatto che degli elettroni abbandonano il disco di zinco per accorrere a quello di rame. La piccolezza della capacità elettrostatica limita la possibilità di afflusso di un gran

numero di elettroni; ma se su un blocco di rame si fanno accorrere insieme elettroni da una parte e ioni positivi dall'altra così da lasciare immutato il potenziale elettrostatico, le correnti e le energie ottenute possono diventare molto maggiori. È questo che in fondo avviene nella pila idroelettrica. Ecco perchè la spiegazione del funzionamento della pila sulla base dell'effetto Volta non può condurre a contraddizioni sostanziali, e va anzi considerata come scientificamente corretta.

Chiarite così le divergenze intorno alla teoria del contatto, l'opera di Volta, che fu guidato da quella sua teoria alla scoperta fondamentale del campo elettrostatico proprio di una coppia bimetallica e a quella della pila elettrolitica, ci appare come illuminata da una intuizione geniale e divinatoria. Essa si impone ancora oggi alla nostra riverente ammirazione, pur dopo un secolo fecondo di grandi scoperte, che hanno a varie riprese sconvolte e rinnovate le teorie della Fisica.



# Nouveaux développements de la théorie électronique des métaux

par

M. J. Frenkel - Leningrad

## I. THÉORIE DE LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE ET CALORIFIQUE.

### § 1. *Mouvement des électrons dans un corps métallique.* —

Dans la théorie classique de la conductibilité des métaux les électrons dits « libres » sont traités comme les particules d'un gaz, qui en dehors des chocs qu'ils subissent avec les ions positifs se meuvent avec une vitesse constante. Cette vitesse est de plus supposée égale à celle qui correspond à l'énergie cinétique moyenne de l'agitation thermique, donnée

par la formule  $\frac{1}{2} mv^2 = \frac{3}{2} kT$ .

J'ai montré il y a quelques années <sup>(1)</sup> que cette conception était complètement erronée. Je me permet de vous faire rappeler ici très brièvement le raisonnement, qui conduit à une image plus juste du mouvement des électrons dans un corps métallique solide ou liquide.

Nous envisageons d'abord ce même corps dans l'état gazeux. Il n'y a dans ce cas point d'électrons libres — les vapeurs métalliques étant des isolateurs parfaits.

Les électrons qui sont soi-disant « mis en liberté » lorsque la vapeur vient se condenser, sont les électrons de la couche extérieure des atomes considérés, déterminant la valence positive de ces derniers. La mise en liberté de ces électrons dans l'état gazeux, c'est à dire l'ionisation de la vapeur

---

<sup>(1)</sup> J. FRENKEL - *Zs. f. Phys.*, 29, 214, 1924.

métallique, exige une dépense d'énergie, qui dans le cas le plus favorable (caesium) atteint 100 grandes calories par atome-gramme. Or, la condensation d'une vapeur métallique est accompagnée non d'une absorption mais d'un *dégagement* d'énergie; de plus ce sont justement les électrons extérieurs qui déterminent les forces de cohésion, dont le travail est égal à cette énergie. Il en suit, que ces électrons, loin d'être mis en liberté pendant la condensation, deviennent au contraire encore plus étroitement liés au morceau de métal, formé par le rapprochement des atomes considérés, qu'il ne l'étaient lorsque ces derniers se trouvaient isolés les uns des autres.

Le seul genre de liberté, que les électrons puissent acquérir sous ces conditions — c'est pour ainsi dire la liberté de changer leur maître, c'est à dire l'atome, auquel ils peuvent être censés d'appartenir. Tandis que dans l'état gazeux chaque électron appartient à un atome déterminé, dans l'état solide ou liquide il devient l'esclave du collectif, formé par tous les atomes, jouissant de la liberté très relative d'ailleurs de passer incessamment « de main en main » c'est à dire d'un atome à l'autre.

Le fait que ce genre de liberté ne se trouve réalisé que dans le cas des corps métalliques et qu'il n'ait pas lieu dans le cas des corps métalloïdals, s'explique aisément par les traits caractéristiques de la structure des atomes correspondants. En effet, les atomes métalliques se distinguent, au point de vue de la théorie de Bohr, des atomes métalloïdals par les dimensions et l'excentricité des orbites des électrons extérieurs: ces orbites sont dans le premier cas plus grandes et surtout beaucoup plus excentriques que dans le second. D'une manière schématique on peut comparer les électrons extérieurs des métaux aux comètes et ceux des atomes métalloïdals aux planètes. Lorsque ces atomes se condensent dans un corps solide ou liquide les électrons planétoïdals n'éprouvent qu'une perturbation peu importante de leur mouvement de révolution, restant toujours attachés aux mêmes atomes, — tandis que les élec-

trons cométoïdals, après avoir plongé une fois dans un atome quelconque, s'en éloignent pour faire un nouveau plongeon dans un des atomes voisins. Lorsque la grandeur ou l'excentricité de l'orbite normale n'est pas assez accentuée, l'électron peut faire plusieurs révolutions autour d'un même atome avant qu'il ait la chance de passer à un autre.

L'énergie cinétique des électrons cométoïdals, loin de se réduire pendant la condensation à la valeur très faible (plusieurs centièmes de volt) qui correspond à l'agitation thermique d'un gaz aux températures ordinaires, doit au contraire *augmenter* d'une valeur exactement égale à la chaleur latente de la condensation (c'est à dire de 1 à 3 volts à peu près par électron). Ce résultat présente une conséquence immédiate du *théorème du viriel*, appliqué au cas d'un système de particules électrisées. Lorsque ces particules demeurent à des distances finies les unes des autres, leur énergie cinétique moyenne ( $\bar{T}$ ) doit être égale à la moitié de la valeur absolue de la moyenne de l'énergie potentielle ( $\bar{U}$ ):

$$2\bar{T} = -\bar{U}.$$

En désignant l'énergie totale  $T + U = \bar{T} + \bar{U}$  par  $W$ , on a donc

$$\bar{T} = -W = |W|.$$

Il en suit que lorsque l'énergie totale  $W$  diminue, comme cela a lieu pendant la condensation d'une vapeur métallique, l'énergie cinétique moyenne reçoit un accroissement exactement égal à cette diminution. Puisque l'énergie de l'agitation thermique des atomes n'est pratiquement pas affectée par la condensation, nous devons conclure que ce surplus d'énergie cinétique est accaparé par les électrons cométoïdals. Remarquons qu'elle forme une fraction considérable (environ un cinquième pour les métaux alcalins) de leur énergie cinétique moyenne dans les atomes isolés, qui est égale à l'énergie de l'ionisation (5,7 volts pour Li, 4,1 pour Cs).



§ 2. *Théorie corpusculaire de la conductibilité.* — L'image que nous venons d'esquisser est certainement très incomplète. Elle ne tient pas compte par exemple de la corrélation qui doit exister entre le mouvement des différents électrons pour assurer dans un atome quelconque le remplacement d'un électron qui en sort par un autre qui à peu près au même instant doit y rentrer.

Pour résoudre approximativement le problème de la conductibilité il suffit d'ailleurs de considérer le mouvement d'un seul électron à travers le métal. Ce dernier peut être traité évidemment comme une molécule de dimensions gigantesques. On serait tenté par conséquent de considérer le chemin parcouru par un électron quelconque comme une seule orbite quantifiée. Or il est aisé de voir que ce point de vue n'est applicable qu'à la température du zéro absolu. Le désordre provoqué par l'agitation thermique doit pour ainsi dire faire rompre l'orbite quantifiée envisagée en une série de trajets quantifiés plus ou moins courts et reliés l'un à l'autre par les lois du hasard. Nous désignerons les déplacements rectilignes, qui correspondent à ces trajets et qui jouent le même rôle que « les libres parcours » dans la théorie cinétique des gaz, comme les *déplacements élémentaires* de l'électron. Au zéro absolu ces déplacements élémentaires deviennent infinis. Un morceau de métal ne peut présenter sous ces conditions pas plus de résistance ohmique au mouvement des électrons, qu'un seul atome de ce métal. La cause immédiate de la résistance électrique des métaux se trouve précisément dans les incohérences provoquées par l'agitation thermique des atomes.

Aux températures élevées les déplacements élémentaires des électrons doivent se réduire à la distance ( $d$ ) entre les atomes voisins. Cela veut dire, que, dans l'absence d'un champ extérieur quelconque, un électron a la même probabilité  $\frac{1}{n}$  de passer d'un atome  $A$  à l'un de ses  $n$  voisins  $B_1, B_2, \dots B_n$  (où  $n = 6, 8, 12$ ), quelle que soit la direction du déplacement antérieur.

Imaginons nous maintenant, que le mouvement de l'électron considéré ait lieu dans un champ électrique uniforme d'intensité  $E$ . La probabilité  $p_i$  d'un déplacement élémentaire  $\overline{AB}_i$  est égale en ce cas, comme il est facile de le prouver, à  $C \cdot e^{-\frac{U_i}{kT}}$ , où  $U_i = -\epsilon E d \cos \theta_i$  est l'énergie potentielle de l'électron au point  $B_i$  par rapport à  $A$ ,  $\theta_i$  étant l'angle entre  $\vec{E}$  et  $\vec{d}_i$ , et  $C$  une constante égale à  $1 / \sum_{i=1}^n e^{-\frac{U_i}{kT}}$ . En désignant par  $\tau$  l'intervalle de temps nécessaire à un seul déplacement élémentaire, on obtient pour la vitesse moyenne de l'électron dans la direction du champ (ou plutôt de la force  $\epsilon \vec{E}$ ) l'expression suivante:

$$w = \sum_{i=1}^n p_i \frac{d}{\tau} \cos \theta_i$$

ou, en première approximation, c'est à dire en posant  $e^{-\frac{U_i}{kT}} = 1 - \frac{U_i}{kT}$  et en tenant compte de  $\sum \cos \theta_i = 0$ :

$$w = \alpha E \quad (1)$$

avec

$$\alpha = \frac{\epsilon d^2}{\tau k T} \overline{\cos^2 \theta} \quad (1a)$$

où  $\overline{\cos^2 \theta}$  est la valeur moyenne de  $\cos^2 \theta$ , pour les  $n$  atomes environnants  $A$ .

Si l'on désigne par  $N$  le nombre des électrons soi-disant « libres » dans l'unité de volume, la densité du courant électrique s'exprime par le produit  $\epsilon N w = \sigma E$  où  $\sigma$  est le pouvoir conducteur spécifique (« conductibilité ») du métal considéré. En remplaçant  $\overline{\cos^2 \theta}$  par  $\frac{1}{3}$  (la valeur exacte de ce coefficient n'a pas d'importance) on obtient la formule suivante

$$\sigma = \frac{N \epsilon^2 d^2}{3 k T \tau} \quad (2)$$

On peut retrouver ce résultat d'une manière différente

en appliquant aux électrons la formule bien connue de Einstein, relative au mouvement Brownien :

$$Df = kT \quad (3)$$

où  $f = \frac{\varepsilon E}{w} = \frac{\varepsilon}{\alpha}$  est le « coefficient de frottement » (c'est à dire le rapport de la force extérieure  $F = \varepsilon E$  à la vitesse moyenne acquise sous son influence) et  $D$  le coefficient de diffusion des particules considérées. Ce dernier peut être défini au point de vue macroscopique par l'équation :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = DV^2n \quad (4)$$

qui détermine la concentration  $n$  d'un ensemble de particules se mouvant indépendamment les unes des autres dans l'absence de forces extérieures. En présence d'un champ extérieur  $\vec{F}$  cette équation doit être remplacée par

$$\frac{\partial n}{\partial t} = DV^2n - \operatorname{div} \frac{n\vec{F}}{f} = \operatorname{div} \left( D \operatorname{grad} n - \frac{n\vec{F}}{f} \right). \quad (4a)$$

Pour l'état stationnaire on a la relation

$$D \operatorname{grad} n - \frac{n\vec{F}}{f} = 0$$

qui exprime l'égalité du courant de diffusion et du courant de conduction. En posant  $\vec{F} = -\operatorname{grad} U$ , où  $U$  est l'énergie potentielle d'une particule, on obtient l'équation

$$\frac{1}{n} \operatorname{grad} n + \frac{1}{Df} \operatorname{grad} U = 0,$$

c'est à dire

$$n = \operatorname{const} e^{-\frac{U}{Df}}.$$

D'autre part on doit avoir, selon la loi générale de Boltzmann

$$n = \operatorname{const} e^{-\frac{U}{kT}}.$$

Il découle de la comparaison de ces deux formules la relation (3) d'Einstein.

On peut donc exprimer la conductibilité électrique d'un métal par le coefficient de diffusion des électrons « libres » comme il suit :

$$\sigma = \frac{N e^2 D}{k T} . \quad (5)$$

En considérant  $N$  électrons qui au moment  $t = 0$  étaient concentrés au voisinage du point  $\vec{r} = 0$ , il est aisé de montrer, en partant de l'équation (4), que leur déplacement moyen pendant l'intervalle de temps  $t$  s'exprime par les formules :

$$(\overline{r})^2 = \frac{4}{\pi} D t \text{ ou } (\overline{r^2}) = 6 D t .$$

Ces formules ne sont rigoureusement applicables que pour des intervalles de temps qui sont grands en comparaison de  $\tau$  (c'est à dire pour les déplacements macroscopiques correspondants). En y posant  $t = \tau$  et par conséquent  $r = d$ , on doit remplacer les coefficients numériques  $\frac{4}{\pi}$  et 6 par une valeur intermédiaire.

Égalant cette dernière à 3 c'est à dire en posant

$$D = \frac{d^2}{3\tau} \quad (5a)$$

et en substituant cette expression dans (5) on retrouve la formule (2).

Comme  $d$  et  $\tau$  sont des grandeurs pratiquement indépendantes de la température, il en suit, que  $\sigma$  doit varier en raison inverse de la température absolue, ce qui, comme on le sait est conforme à l'expérience pour les températures élevées. En égalant  $d$  à la distance entre les atomes voisins dans le métal considéré et en prenant pour  $\tau$  des valeurs de l'ordre de grandeur de la période de révolution des électrons extérieurs ( $10^{-16}$  sec.) on obtient — au moins dans le cas de métaux alcalins — des valeurs absolues pour la conductibilité électrique, qui sont de même en concordance avec les données expérimentales. J'ai réuni dans le tableau cidessous les valeurs de  $\tau$ , calculées à l'aide de la for-

mule (2) pour différents métaux en partant des valeurs expérimentales de  $\bar{d}$  et  $\sigma$ . Il est intéressant de les comparer aux périodes  $\frac{1}{\nu_\infty}$ , où  $\nu_\infty$  est la fréquence limite de l'ionisation des atomes correspondants.

| métal                                          | Li   | Na   | K    | Rb   | Cs   | Cu   | Ag   | Au   | Mg   | Zn   | Cd   | Kg  | Al   |
|------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|------|
| d. 10°cm.                                      | 3,03 | 3,72 | 4,42 | 4,72 | 5 10 | 2,24 | 2,87 | 2,98 | 3,22 | 2,92 | 3,28 | 3,3 | 2,86 |
| $\tau$ . 10 <sup>16</sup> sec.<br>(calc.)      | 8,2  | 3,3  | 3 8  | 5,8  | 9,5  | 1,8  | 1,6  | 2,2  | 8 0  | 14,4 | 16,8 | 210 | 27   |
| $\frac{1}{\nu_\infty}$ · 10 <sup>16</sup> sec. | 7,7  | 8,0  | 9,5  | 10   | 10,7 | 5,5  | 5 4  | —    | 5,4  | 4,4  | 4,9  | 4 0 | 11   |

Les valeurs trop faibles de  $\tau$  pour Cu, Ag et Au s'expliquent sans doute par le fait, que nous avons ici non *un* mais effectivement deux et même peut-être (dans le cas de Au) trois électrons valents par atome.

Dans le cas des métaux, qui sont régulièrement divalents (Mg, Hg), les valeurs calculées de  $\tau$  sont relativement très grandes. Ceci peut s'expliquer par le resserrement des orbites des électrons extérieurs avec l'acroissement de leur nombre. Dans ces conditions ces électrons doivent en général faire plusieurs révolutions autour d'un même atome avant d'avoir la chance de passer au suivant.

Il est important de faire remarquer, que les électrons soit disant libres, selon le point de vue que nous venons d'exposer, ne peuvent contribuer à la *chaleur spécifique* du métal dans l'état solide ou liquide pas plus, que dans l'état gazeux (en dehors des températures très élevées, qui correspondent à l'ionisation effective des atomes). La chaleur spécifique d'un métal liquide ou solide aux températures moyennes doit donc être égale par unité de volume à  $3kN_a$ , où  $N_a$  est le nombre des atomes qui dans le cas des métaux univalents est identique au nombre  $N$  d'électrons.

Ne jouant pas de rôle indépendant dans l'agitation thermique du métal, les électrons libres doivent effectuer le

transport de l'énergie calorifique d'un atome à l'autre, à peu près de la même manière comme cela a lieu dans les gaz. En désignant la conductibilité calorifique du métal considéré par  $\kappa$ , on a pour la distribution de la température l'équation suivante

$$c \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \nabla^2 T \text{ ou } \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa}{c} \nabla^2 T$$

avec  $c = 3 k N_a$ .

Si l'on compare cette équation avec l'équation (4) on obtient comme l'expression de l'identité du mécanisme du transport de l'électricité et de la chaleur la relation suivante :

$$\frac{\kappa}{c} = D$$

qui est valable aussi bien pour les métaux solides ou liquides que pour les gaz. En y posant  $c = 3k N_a$  et  $D = \frac{\sigma k T}{N e^2}$  en raison de (2), on trouve la relation bien connue entre la conductibilité électrique et calorifique :

$$\frac{\kappa}{\sigma} = 3 \frac{N_a}{N} \left( \frac{k}{e} \right)^2 T$$

(loi de Wiedemann-Franz). Il faut d'ailleurs ajouter que la valeur numérique du coefficient n'est en accord avec les faits que dans le cas où  $N$  est égal à  $N_a$ . Il n'est pas exclu que cette égalité ait lieu non seulement pour les métaux alcalins mais aussi pour les métaux di- et trivalents ; c'est à dire que des plusieurs électrons extérieurs, qui dans l'état gazeux du métal circulent sur des orbites équivalentes, un seulement est réluit dans l'état solide ou liquide à l'existence vagabonde, tandis que les autres restent liés aux atomes fixes. Remarquons, que ceci entraînerait une diminution des valeurs de  $\tau$  calculées plus haut pour Mg en raison de 2:1 et pour Al de 3:1.

§ 3. *L'application de la mécanique ondulatoire au problème de la conductibilité.* — Aux basses températures la

variation de la conductibilité électrique des métaux peut être représentée, comme l'a montré Grüneisen, par une formule empirique du type

$$\frac{1}{\sigma} = \varrho = A \cdot C \cdot T$$

où  $C$  est la chaleur spécifique de ce métal, ou plutôt un facteur, qui varie en fonction de la température de la même manière, que la chaleur spécifique, mais qui correspond à une température caractéristique (au sens de Debye) en général différente;  $A$  est une constante, que nous préciserons plus tard.

L'interprétation qualitative de la formule de Grüneisen ne présente aucune difficulté. Nous avons vu au commencement du paragraphe précédent, qu'au zéro absolu les déplacements élémentaires des électrons deviennent infinis et qu'ils se brisent en tragefs de plus en plus courts à mesure que la température s'élève. La durée  $t$  de ces tragefs étant évidemment proportionnelle à leur longueur, on peut poser en général:

$$l = s \cdot d \quad \text{et} \quad t = s \cdot \tau$$

où  $s$  est un nombre, variant de  $\infty$  pour  $T = 0$  à  $s = 1$  pour les températures élevées. Il en suit par définition du coefficient de diffusion

$$D = \frac{l^2}{3t} = s \frac{d^2}{3\tau} = s D_0$$

et par conséquent

$$\varrho \propto \frac{1}{s} \cdot T$$

Quoique la variation du nombre  $s$  en fonction de  $T$  nous soit inconnue, il est très probable que son allure générale est analogue à la fonction de Debye  $F\left(\frac{\theta}{T}\right)$ , qui définit la chaleur spécifique des corps solides simples. Si c'était précisément la chaleur spécifique et non une fonction analogue d'un ordre physique tout à fait différent, qui devrait

déterminer la conductibilité électrique des métaux, il faudrait que 1) la température caractéristique  $\theta$  dans la fonction  $c = F\left(\frac{\theta}{T}\right)$  de Grüneisen coïncide avec celle de Debye, et 2) que la fusion d'un métal ne soit pas accompagnée d'une variation sensible du pouvoir conducteur. Ces deux conclusions — surtout la dernière — sont en réalité contredites par les faits; la fusion des métaux est comme on le sait accompagnée d'un accroissement très considérable de leur résistance électrique (à peu près dans le rapport de 2: 1). Pour interpréter cet accroissement de notre point de vue il faut supposer que dans l'état solide le nombre  $s$  est toujours plus grand que 1 étant à peu près égal à 2 au point de fusion, tandis que dans l'état liquide il atteint sa valeur limite 1.

Cette interprétation me paraît tout à fait naturelle, ainsi que l'explication de la variation de  $s$  en fonction de  $T$ , que je viens de donner plus haut. Cette interprétation a d'ailleurs le défaut d'être purement qualitative, et il paraît impossible, en se basant sur les conceptions fondamentales de notre théorie, de la développer plus loin.

Je veux montrer maintenant qu'on peut obtenir le résultat désiré en se plaçant au point de vue de la nouvelle mécanique ondulatoire (ou quantique) dans la forme due surtout à M.M. L. de Broglie et E. Schrödinger.

Nous allons pour simplifier la question considérer la propagation d'une onde de phase ou plus exactement d'un système d'ondes planes, représentant d'une manière statistique le mouvement d'un seul électron (ou d'un faisceau d'électrons qui n'agissent pas l'un sur l'autre) dans un champ de force, produit par la substance métallique considérée, que nous traiterons comme illimitée.

Nous supposerons d'abord que la longueur  $\lambda$  de ces ondes est très grande en comparaison des distances entre les atomes voisins, de sorte que leur propagation s'effectue à peu près de la même manière, que la propagation des ondes lumineuses ordinaires dans un milieu transparent.



Tant que la température de ce milieu est différente du zéro absolu, son homogénéité doit être troublée par les fluctuations spontanées de la densité, dues aux incohérences de l'agitation thermique des atomes, dont il est composé. Cette inhomogénéité « naturelle » ou thermique des corps solides, liquides et gazeux est, comme on le sait, la cause de la *diffusion irrégulière de la lumière*, désignée comme l'opalescence, l'effet Tyndall, le bleu du ciel, etc. La lumière diffuse se propage dans toutes les directions en forme d'ondes sphériques secondaires, qui ne sont pas cohérentes ni par rapport à elles-mêmes, ni par rapport aux ondes « primaires » ou régulières, dont elles sont engendrées. L'énergie de ces dernières étant peu à peu transformée en énergie de la lumière diffuse, elles doivent souffrir une absorption apparente (il n'y a pas d'absorption réelle tant que le milieu est supposé transparent) dans la direction  $x$  de leur propagation, caractérisée par la formule

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (8)$$

où  $\mu$  est le coefficient d'absorption (ou d'extinction). Ce coefficient est une fonction croissante de la température, égale à zéro pour  $T = 0$  et dont la forme exacte est assez compliquée.

En remplaçant les ondes lumineuses considérées par des ondes de phase de même longueur, qui représentent le mouvement d'un faisceau (infinitement large) d'électrons, nous devons obtenir évidemment un phénomène tout à fait analogue à celui que nous venons de décrire. Il est clair, que le coefficient  $\mu$  doit avoir dans les deux cas des valeurs numériques différentes, mais une allure tout à fait analogue comme fonction de température, puisque ce sont toujours les mêmes fluctuations de densité qui sont la cause de la diffusion des ondes primaires. Lorsqu'il s'agit des ondes de phase,  $I$  doit signifier non l'énergie, mais la probabilité, ou — si l'on veut — le *nombre d'électrons* considérés par unité de volume, mesuré par le carré du module de la fonction  $\Psi$  de Schrödinger ( $I = \Psi\Psi^*$ ).

Si maintenant on se place de nouveau au point de vue de la mécanique corpusculaire et si l'on considère la pénétration d'un faisceau parallèle et homogène d'électrons dans un corps qui ne puisse pas les absorber (c'est à dire avec les atomes duquel ils ne peuvent souffrir que des chocs parfaitement élastiques) on retrouve de nouveau la formule (8); la quantité  $\frac{1}{\mu} = l$  représente ici le « libre parcours moyen » ou plus exactement le *déplacement élémentaire* de ces électrons. En désignant leur vitesse par  $v$ , on a

$$v = \frac{l}{\tau}$$

Le coefficient de diffusion introduit plus haut

$$D = \frac{1}{3} \frac{l^2}{\tau} = \frac{1}{3} lv$$

prend donc la forme suivante

$$D = \frac{v}{3\mu}$$

Pour calculer la conductibilité électrique ou calorifique du métal il suffit d'introduire cette expression dans les formules (5) ou (6). La vitesse  $v$  étant pratiquement indépendante de la température, on obtient pour la résistance spécifique électrique une expression de la forme

$$\rho = B \cdot \mu \cdot T \quad (10)$$

avec

$$B = \frac{3k}{N\varepsilon^2v} = \text{const}, \quad (10a)$$

tandis que la conductibilité calorifique  $\kappa$  est inversement proportionnelle à  $\mu$ .

Dans le cas des liquides et aussi dans le cas des solides aux températures élevées le coefficient  $\mu$  est pour la lumière ordinaire proportionnel à la température absolue. S'il en

était de même pour les ondes de phase,  $\rho$  serait proportionnel à  $T^2$  et  $\kappa$  à  $\frac{1}{T}$ , ce qui est contraire à l'expérience.

Il est intéressant d'observer, que cette dernière loi ( $\kappa \propto \frac{1}{T}$ ) a lieu pour les cristaux diélectriques. M. P. Debye a proposé pour l'explication de cette loi (en 1914) une théorie qui est tout à fait analogue à la nôtre. Après avoir analysé les vibrations thermiques des atomes en ondes sonores, Debye faisait le calcul de la diffusion que ces dernières devaient subir en vertu des fluctuations de densité. Mais comme ces fluctuations étaient à leur tour réduites aux ondes sonores, qui constituent l'énergie calorifique du corps, il y avait là une contradiction au principe de superposition des ondes élastiques. Je ne veux pas entrer ici dans la critique de la théorie de Debye. Je veux seulement attirer l'attention sur le fait, que dans notre cas cette contradiction n'a pas lieu, puisque les ondes diffusées (ondes de phase) et les ondes qui provoquent leur diffusion (ondes élastiques) sont de nature différente.

Le coefficient  $\mu$  devrait avoir pour les ondes de phase la même allure (comme fonction de température) que pour les ondes lumineuses, si la longueur de ces ondes était dans les deux cas du même ordre de grandeur. Or il est aisé de voir, que les ondes de phase dont il s'agit ici sont beaucoup plus courtes, étant assimilables sous ce rapport aux ondes de Röntgen. En effet, la longueur des ondes de phase ( $\lambda$ ) est liée à la vitesse  $v$  des électrons, qu'elles représentent, par la formule

$$mv = \frac{h}{\lambda}. \quad (11)$$

Nous avons vu au § 1 que la vitesse  $v$  est du même ordre de grandeur, que la vitesse de révolution des électrons extérieurs dans les atomes isolés, et même un peu plus grande que celle-ci. En posant  $v \cong 10^8 \frac{cm}{sec}$  on a avec  $m = 9 \cdot 10^{-28}$  et  $h = 6,55 \cdot 10^{-27}$ :

$$\lambda \cong 5 \cdot 10^{-8} cm.$$

Nous devons donc pour déterminer la variation de  $\mu$  en fonction de la température considérer non la lumière ordinaire mais les rayons de Röntgen <sup>(1)</sup>.

§ 4. *Explication de la variation de la conductibilité électrique avec la température.* — Dans le cas des liquides le coefficient  $\mu$  est pour les rayons de Röntgen pratiquement indépendant de la température. Ceci s'explique par le fait que, les distances entre les atomes étant du même ordre de grandeur que la longueur d'onde, leur distribution irrégulière dans l'espace exclue toute cohérence entre les ondes secondaires. Ces dernières sont donc éparpillées complètement, de la même façon que dans les gaz.

La diffusion des ondes de Röntgen par les corps solides cristallins a été étudiée principalement au point de vue des maxima d'interférence, qui correspondent à la répartition normale des atomes dans le réseau cristallin au zéro absolu de la température. Il faut souligner, que ce genre de diffusion n'a rien de commun avec la diffusion incohérente qui est la cause de l'absorption apparente des rayons de Röntgen, se propageant dans un milieu cristallin *illimité*. Les maxima d'interférence doivent être considérés dans ce cas non comme des rayons secondaires (incohérents), mais comme des ondes primaires cohérentes, associées à l'onde primaire principale <sup>(2)</sup>. Dans l'absence de l'agitation thermique tout ce bouquet d'ondes se propage sans diffusion et par conséquent sans atténuation de son intensité à travers le milieu cristallin.

C'est seulement dans le cas, où le cristal a des dimensions *limitées*, que les ondes associées sont engendrées aux dépens de l'onde principale et provoquent une absorption apparente de celle-ci.

---

<sup>(1)</sup> Ce résultat devient tout à fait évident, si on profite de la relation de L. de Broglie suivant laquelle la longueur de l'orbite décrite par l'électron dans un atome est égale à un multiple de la longueur de l'onde de phase correspondante.

<sup>(2)</sup> P. P. EWALD — « Ann. d. Phys. » 54, 519, 557, 1917.

L'influence de l'agitation thermique sur la diffusion des rayons de Röntgen a été étudié par Debye, Laue, Darwin, Faxén et Waller presque exclusivement pour un cristal de dimensions limitées, et surtout au point de vue de l'affaiblissement des maxima d'interférence. Cet affaiblissement peut être représenté, comme on le sait, par un facteur du type  $e^{-M}$ , où  $M$  est une fonction croissante de la température. L'agitation thermique soustrait donc aux ondes associées une énergie  $1 - e^{-M}$  qui se trouve transformée en énergie des ondes diffuses incohérentes. Il est aisé de montrer par un calcul directe, que le coefficient d'absorption apparente ( $\mu$ ) des ondes de Röntgen primaires peut être en effet représenté comme fonction de la température par un facteur de la forme  $1 - e^{-M}$ .

Comme les formules exactes, qu'on peut trouver dans le mémoire de Waller <sup>(1)</sup> sont tellement compliquées, qu'il n'est pratiquement pas possible de s'en servir, nous allons donner un raisonnement simple qui permet de trouver la forme approchée de la fonction  $\mu(T)$ .

Soit  $\Psi_\alpha = a_\alpha e^{i\varphi_\alpha}$  l'amplitude complexe des oscillations élémentaires, émises par un atome quelconque ( $\alpha$ ) en un point donné  $P$ , lorsque cet atome se trouve dans sa position normale (régulière)  $O_\alpha$ . Lorsque, en effectuant ses vibrations thermiques, il se déplace dans la position voisine  $O'_\alpha$ , l'amplitude complexe des oscillations considérées se trouve modifiée par une variation de la phase  $\varphi_\alpha$  tandis que le facteur  $a_\alpha$  demeure pratiquement constant. On a donc

$$\Psi'_\alpha = a_\alpha e^{i\varphi'_\alpha} = \Psi_\alpha e^{i(\varphi'_\alpha - \varphi_\alpha)} = \Psi_\alpha e^{i\Delta\varphi_\alpha}$$

ou

$$\Delta\Psi_\alpha = \Psi_\alpha \cdot (e^{i\Delta\varphi_\alpha} - 1). \quad (12)$$

La somme de ces expressions pour un ensemble  $n$  d'atomes situés dans un volume  $v$  très petit en comparaison

(1) WALLER - « Ann. d. Phys. », 83, 153, 1927.

des distances  $O_\alpha P$ , représente la fluctuation totale de l'amplitude complexe, due à l'agitation thermique de ces atomes. La valeur moyenne de cette somme

$$\Delta \Psi = \sum_{\alpha} \Delta \Psi_{\alpha}$$

est évidemment égale à zéro, tandis que la valeur moyenne de son carré (ou plus exactement du carré de son module) est une quantité essentiellement positive, qui représente l'énergie diffusée dans la direction  $OP$ . On a donc en vertu de (12):

$$|\Delta \Psi|^2 = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \Psi_{\alpha} \Psi_{\beta}^* (e^{i\Delta \varphi_{\alpha}} - 1) (e^{-i\Delta \varphi_{\beta}} - 1). \quad (12a)$$

En séparant la partie de cette énergie, qui correspond aux atomes individuels ( $\alpha = \beta$ ) de celle qui est due aux interférences entre les atomes différents ( $\alpha \neq \beta$ ), et en posant  $a_1 = a_2 \dots = a_n = a$  on obtient l'expression suivante:

$$|\Delta \Psi|^2 = a^2 n \cdot 2 (1 - \overline{\cos \Delta \varphi_{\alpha}}) + \quad (12b)$$

$$+ \sum_{\alpha \neq \beta} \Psi_{\alpha} \Psi_{\beta}^* (e^{i\Delta \varphi_{\alpha}} - 1) (e^{-i\Delta \varphi_{\beta}} - 1).$$

Faisons remarquer que dans le cas des liquides ou des gaz, on a simplement, en vertu de l'incohérence complète entre les oscillations secondaires, émises par les atomes différents:

$$|\Delta \Psi|^2 = |\overline{\Psi}|^2 = \sum |\Psi_{\alpha}|^2 = a^2 n. \quad (12c)$$

Si l'on néglige le second membre dans la formule (12), la fraction de l'énergie, diffusée dans une direction donnée par un élément du cristal peut être exprimée par le facteur

$$\vartheta = 2 (1 - \overline{\cos \Delta \varphi}), \quad (13)$$

la fraction correspondante au même nombre d'atomes dans l'état liquide (ou gazeux) étant prise pour unité. Il est aisé de montrer, que le second membre de (12) peut être effectivement négligé pour les températures assez basses, c'est

à dire pour les valeurs très faibles des « déphasages »  $\Delta\varphi_\alpha$ , On peut en effet poser dans ce cas, avec une approximation suffisante:

$$e^{\pm i\Delta\varphi_\alpha} - 1 = \pm i\Delta\varphi_\alpha$$

et négliger les valeurs moyennes des produits  $\Delta\varphi_\alpha \cdot \Delta\varphi_\beta$  pour les atomes différents ( $\alpha \neq \beta$ ). La valeur correspondante de  $\vartheta$  est

$$\vartheta \cong (\Delta\varphi)^2 \quad (13a)$$

Pour les températures très élevées  $\vartheta$  doit évidemment tendre vers la limite 1. D'autre part  $\cos \Delta\varphi$  tend sous ces conditions vers zéro. Il semble donc, que le second membre de (12 b) ne peut être plus négligé dans ce cas. Nous admettrons à titre d'hypothèse qu'à la température de fusion du métal il demeure encore négligeable et nous nous servirons dans la suite de la formule (13).

La variation de phase  $\Delta\varphi$ , due à un déplacement  $\vec{\Delta r}$  de l'atome considéré, peut être représentée par la formule

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{n}_1 - \vec{n}_2) \cdot \vec{r} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \cdot \xi \quad (14)$$

où  $\vec{n}_1$  et  $\vec{n}_2$  désignent deux vecteurs, égales à 1, qui définissent respectivement la direction des rayons primaires et secondaires;  $\theta$  est l'angle de diffusion ( $\vec{n}_1, \vec{n}_2$ ) et  $\xi$  la projection de  $\vec{\Delta r}$  sur la direction du vecteur  $\vec{n}_1 - \vec{n}_2$ .

En admettant la répartition classique de l'énergie potentielle entre les atomes et en traitant leur vibrations thermiques comme indépendantes les unes des autres, on peut définir la valeur moyenne d'une fonction quelconque de  $\xi$  par la formule

$$\overline{f(\xi)} = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi) e^{-\beta\xi^2} d\xi : \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta\xi^2} d\xi \quad (15)$$

où

$$\beta = \frac{1}{2} \frac{f}{kT} = \frac{2\pi^2 \nu^2 m}{kT}; \quad (15a)$$

$f$  désigne ici le coefficient de la force quasi-élastique ( $f \cdot \xi$ ),

qui entretient les vibrations de l'atome,  $\nu$  la fréquence naturelle de ces dernières,  $m$  la masse atomique  $\left(2\pi\nu = \sqrt{\frac{f}{m}}\right)$ .

On obtient ainsi pour la valeur moyenne de  $\cos\Delta\varphi$ :

$$\overline{\cos\Delta\varphi} = \overline{e^{i\Delta\varphi}} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\beta_1\xi - \beta^2\xi} d\xi : \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta^2\xi} d\xi = e^{-\frac{\beta_1^2}{\tau\beta}}$$

avec l'abréviation

$$\beta_1 = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2},$$

et par conséquent

$$\bar{\vartheta} = 2 \left( 1 - e^{-\gamma \sin^2 \frac{\theta}{2} \cdot T} \right) \quad (16)$$

où

$$\gamma = \frac{2k}{m\lambda^2\nu^2}. \quad (16a)$$

Si l'on prend la moyenne de (16) pour toutes les directions possibles des rayons diffusés, on obtient le rapport des coefficients  $\mu$  pour la substance considérée dans l'état solide et liquide. Nous avons donc:

$$\frac{\mu_{sol}}{\mu_{liq}} = \bar{\vartheta} = 2 \left( 1 - \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi e^{-\gamma T \sin^2 \frac{\theta}{2}} 2\pi \sin \theta d\theta \right)$$

ou, en posant  $\sin^2 \frac{\theta}{2} = u$ ,  $\sin \theta d\theta = 2 \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} d\theta = 2du$ :

$$\bar{\vartheta} = 2 \left[ 1 - \frac{1 - e^{-\gamma T}}{\gamma T} \right]. \quad (17)$$

Il est aisé de voir que pour les températures pas trop basses cette fonction ainsi d'ailleurs que la fonction (16), a la même allure que la fonction de Debye pour la chaleur spécifique.

La constante  $\frac{1}{\gamma}$  dont les valeurs sont contenues dans l'intervalle de  $10^3$  à  $10^4$ , joue le rôle de la température caracté-



ristique. Ces résultats se laissent améliorer si au lieu de la répartition classique de l'énergie on introduit la répartition quantique. Je ne veux pas toutefois m'arrêter ici sur cette question, d'autant plus que les bases du calcul, que nous venons de faire, sont inexactes.

L'augmentation brusque de la résistance au moment de la fusion du métal pourrait être calculée à l'aide de la formule (17) si cette dernière était suffisamment exacte, en y introduisant la température de la fusion  $T = T_0$ . Pour que cette augmentation soit dans le rapport de 2:1 (ce qui à peu près correspond aux faits), il faudrait que  $T_0$  soit du même ordre de grandeur que  $\frac{1}{\gamma}$ , c'est à dire que la température caractéristique, dans le sens que nous venons de définir. Dans l'état actuel de la théorie il me semble impossible de préciser ces résultats.

Il faut noter ici une conséquence de notre théorie, qui me paraît lui donner un appui important. C'est l'explication immédiate qu'elle apporte au fait bien connu de l'influence des impuretés sur la résistance électrique des métaux. Selon notre point de vue, ces impuretés doivent communiquer au métal par rapport à la propagation des ondes de phase les propriétés d'un milieu inhomogène même pour la température du zéro absolu et provoquer par conséquent une augmentation de sa résistance, quelle que soit la nature chimique de ces impuretés. C'est justement ce qui a lieu en réalité.

En désignant par  $\mu_1$  et  $\mu'_1$  la valeur du coefficient  $\mu$ , qui correspond à une concentration unité des atomes du métal considéré et des atomes étrangers dans l'état *liquide* (ou gazeux), on a pour la valeur résultante de  $\mu$  la formule suivante

$$\mu = (\mu_1 n + \mu'_1 n')$$

où  $n$  et  $n'$  désignent les concentrations correspondantes. L'essentiel dans cette formule, c'est que le coefficient  $\mu'$  pour le métal, qui joue le rôle de l'impureté, doit être égal

a 1, quelle que soit la température (la répartition des atomes étrangers étant supposée complètement irrégulière). Il en suit que le rôle relatif des impuretés doit être plus important aux basses températures qu'aux températures élevées; cette conclusion semble s'accorder avec l'expérience.

§ 5. *Valeur absolue de la conductibilité.* — Nous avons laissé de côté jusqu'à présent la valeur numérique du coefficient d'absorption  $\mu$  des ondes de phase. Nous allons la calculer maintenant pour le cas d'un métal liquide, toute cohérence entre les ondes secondaires étant dans ce cas exclue.

La propagation des ondes de phase dans un milieu quelconque est déterminée par l'équation de Schrödinger:

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (W - U) \psi = 0 \quad (19)$$

où  $W$  est l'énergie totale de l'électron et  $U$  son énergie potentielle par rapport à tous les atomes (ou ions et électrons) qui constituent le métal.

Born <sup>(1)</sup> a montré que dans le cas d'un atome neutre d'hydrogène à l'état normal on peut poser

$$U = -e^2 e^{-\frac{r}{a}} \left( \frac{1}{r} + \frac{1}{2a} \right)$$

où  $a$  est le rayon effectif de l'atome, égal au rayon de l'orbite décrite par l'électron selon la théorie de Bohr. D'autre part Wentzel <sup>(2)</sup> a pu appliquer la théorie des chocs entre électrons et atomes, développée par Born, au cas des ions en

posant  $U = -e^2 \frac{e^{-\frac{r}{a}}}{r}$ , où  $a$  désigne une longueur quelconque (très grande), le facteur  $e^{-\frac{r}{a}}$  assurant la convergence du procédé de Born.

Considérons maintenant ce qui a lieu dans un métal.

<sup>(1)</sup> M. BORN - « Gött. Nachr. », S. 146, 1926.

<sup>(2)</sup> G. WENTZEL - « Zs. f. Phys. », 40, 590, 1926.

Chaque électron se trouve en présence d'un ion positif qu'il neutralise, et d'un système de ions plus éloignés, neutralisés par les autres électrons. La définition exacte de l'énergie  $U$  présente dans ce cas de très grandes difficultés. On peut toutefois simplifier le problème en remplaçant le ion, neutralisé par l'électron envisagé, par un atome *neutre* identique à tous les autres, et en ajoutant à l'énergie potentielle  $U'$  ainsi obtenue une quantité négative  $U_0$  de grandeur *constante*, à peu près égale à la moyenne de l'énergie potentielle de l'électron dans le métal. Ceci revient évidemment à considérer le mouvement d'un électron, animé d'une énergie cinétique  $W - U_0 = W_0$ , dans un corps diélectrique composé d'atomes neutres.

Vu le caractère grossier de notre théorie, nous ne conserverons que le premier membre de la formule de Born, c'est à dire nous poserons

$$U' = -\epsilon^2 \sum \frac{e^{-\frac{r}{a}}}{r} \quad (19a)$$

où  $a$  désigne le rayon effectif des atomes, c'est à dire une longueur de l'ordre de grandeur de  $10^{-8}$  cm. (la sommation étant étendue à tous les atomes), et nous définirons  $W_0$  comme l'énergie cinétique moyenne d'un électron, déterminée plus haut. L'équation

$$\Delta^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (W_0 - U') \psi = 0$$

se laisse alors intégrer en première approximation par le même procédé, qui a été employé par Born et par Wentzel dans le cas d'un seul atome. Nous posons d'abord  $U' = 0$ . Ceci nous donne

$$\psi = \psi^0 = e^{ikx} \quad (20)$$

avec 
$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = 2\pi \frac{mv}{h} = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m} \sqrt{W_0} .$$

Cette expression représente l'onde de phase *primaire*, se propageant dans la direction de  $x$  (nous laissons de côté

le facteur qui contient le temps). En remplaçant  $\psi$  dans le produit  $U'\psi$  par  $\psi^0$  on obtient en première approximation :

$$\psi = \psi^0 + \psi' \quad (20a)$$

où  $\psi'$  désigne la somme des ondes « secondaires »  $\psi_\alpha$  diffusées par chaque atome indépendamment des autres ( $V_\alpha = 1, 2, 3, \dots$ ). On a comme l'a montré Wentzel :

$$\psi'_\alpha = \psi^0 \frac{\varepsilon^2}{2mv^2} \frac{e^{ikR_\alpha}}{R_\alpha} \frac{1}{\sin^2 \frac{\theta}{2} + \frac{1}{4k^2a^2}} \quad (20b)$$

où  $R_\alpha$  est la distance  $O_\alpha P$ , et  $\theta$  l'angle entre  $x$  et  $R_\alpha$ .

Le module de  $\psi^0$  étant égal à 1, le nombre relatif d'électrons diffusés par un seul atome dans toutes les directions est égal à

$$\begin{aligned} \int_0^\pi |\psi'_\alpha|^2 \cdot 2\pi R^2 \sin\theta d\theta &= \frac{\pi\varepsilon^4}{m^2v^4} \int_0^\pi \frac{d\left(\sin^2 \frac{\theta}{2}\right)}{\left(\sin^2 \frac{\theta}{2} + \frac{1}{4k^2a^2}\right)^2} = \\ &= \frac{\pi\varepsilon^4}{m^2v^4} 4k^2a^2 \cdot \frac{4k^2a^2}{1 + 4k^2a^2} \end{aligned}$$

Les ondes secondaires élémentaires sont par hypothèse incohérentes entre elles. Il suffit donc pour trouver le nombre (relatif) d'électrons diffusés par un ensemble quelconque d'atomes de multiplier l'expression précédente par le nombre de ces derniers. En prenant le nombre d'atomes qui sont contenus dans l'unité de volume ( $N_a$ ), nous obtenons par définition (en vertu de la relation  $\frac{dJ}{J} = -\mu dx$ ,  $J = |\Psi|^2$ ) le coefficient d'absorption  $\mu$ . On a donc :

$$\mu = 4\pi \left(\frac{\varepsilon^2}{mv^2}\right)^2 \frac{4k^4a^4}{1 + 4k^2a^2} N_a \quad (21)$$

En posant ici  $\varepsilon = 4,7 \cdot 10^{-10}$ ,  $m = 9 \cdot 10^{-28}$ ,  $v = 10^8$   $ka \sim 1$ ,  $N_a \cong 3 \cdot 10^{23}$  (ce dernier chiffre se rapporte au cas du sodium) on trouve

$$\mu \cong 10^8 \frac{1}{cm}$$

ou

$$l = \frac{1}{\mu} \cong 10^{-8} cm$$

c'est à dire une valeur du déplacement élémentaire de l'ordre de grandeur correct. Vu le caractère grossièrement approché de nos calculs, il serait inraisonnable de tenter à préciser ce résultat.

Remarquons, que pour calculer le coefficient  $\mu$  dans le cas d'un cristal il faudrait d'abord multiplier la quantité  $|\psi_\alpha|^2$  par le facteur  $\vartheta$  et ensuite intégrer le produit par rapport à l'angle  $\theta$ , — et non multiplier l'intégrale de  $|\psi_\alpha|^2$  par la valeur moyenne de  $\vartheta$ , comme nous l'avons fait au paragraphe précédent.

La théorie, que nous venons de développer, peut être appliquée avec certaines modifications au cas de la *conductibilité photoélectrique* que l'on peut communiquer aux corps diélectriques en les éclairant par une lumière convenable. Les électrons mis en liberté par cette lumière doivent généralement perdre l'énergie cinétique plus ou moins grande qui leur est fournie par la lumière et se mouvoir avec la vitesse moyenne de l'agitation thermique. Comme cette vitesse est beaucoup plus petite que la vitesse du mouvement quantique des électrons dans un métal (environ 10 fois plus petite pour les températures ordinaires) les ondes de phase qui correspondent aux « photoélectrons » sont beaucoup plus longues, que celles qui traduisent le mouvement des électrons « libres » des métaux. Il en suit, que ces ondes doivent être diffusées non comme les ondes de Röntgen, mais à peu près comme les ondes lumineuses ordinaires par l'effet des fluctuations spontanées de la densité. La vitesse des électrons, c'est à dire la longueur des ondes,

étant fonction de la température, la variation du coefficient d'absorption  $\mu$  avec celle-ci doit être évidemment différente de celle, que nous avons indiquée au § 3. La valeur absolue de  $\mu$  peut être exprimée dans ce cas par la formule (21), si on y remplace  $N_a$  par  $(\Delta N_a)^2$ , c'est à dire par la moyenne de la fluctuation quadratique de  $N_a$ . Comme  $(\Delta N_a)^2$  même pour les températures élevées est beaucoup plus petit que  $N_a$ , l'absorption des ondes de phase longues doit être beaucoup plus faible que celles des ondes courtes. En me servant des formules de L. Brillouin <sup>(1)</sup> pour la diffusion de la lumière ordinaire j'obtiens pour  $\mu$  des valeurs de l'ordre de grandeur de  $10^4$  cm<sup>-1</sup> pour les températures élevées, c'est à dire un libre parcours moyen 10000 fois plus grand que pour les électrons libres des corps métalliques. Ce résultat est en accord qualitatif avec les expériences de Gudden et de Pohl, qui ont trouvé pour les électrons « mis en liberté » par la lumière dans les cristaux diélectriques des libres parcours a peu près 20 fois plus grands que la distance entre les atomes voisins. Il paraît toutefois que ce libre parcours demeure indépendant de la température, tandis que selon notre théorie il devrait être à peu près proportionnel à cette dernière ( $ka \gg 1$ ,  $mv^2 \sim T$ ,  $(\Delta N_a)^2 \sim T$ ,  $\mu = \frac{1}{T}$ ). Cette discordance s'explique peut-

être par les imperfections de la structure des cristaux réels qui réduisent le parcours théorique à la grandeur pratiquement constante de Gudden et Pohl.

Elle peut d'ailleurs s'expliquer aussi par l'imperfection de notre théorie, la formule (20 b) n'étant applicable que pour des vitesses assez grandes.

Je ne veux pas toutefois, pour les raisons déjà exposées plus haut, essayer d'améliorer la théorie; je me contenterai seulement de montrer la direction dans laquelle elle devrait être modifiée pour donner des résultats plus exactes.

(1) L. BRILLOUIN - « Ann. de Physique », 1924.

Le potentiel électrique dans un cristal métallique illimité absolument homogène au zéro absolu, peut être représenté évidemment par une série triple de Fourier, dont la période est égale à l'arrête de la cellule élémentaire et le terme constant au potentiel positif moyen, auquel nous venons de faire allusion ci-dessus. On a par conséquent

$$W - U = W_0 + \sum' C e^{i(q_1 x_1 + q_2 x_2 + q_3 x_3)} \quad (22)$$

où  $W_0$  est l'énergie cinétique moyenne de l'électron et  $q_s = \frac{2\pi}{a_s} n_s$  ( $s=1, 2, 3$ ;  $n_s = 0, 1, 2, \dots$ ) dans le cas d'un réseau rhombique dont la cellule élémentaire est un parallélépipède avec les arrêtes  $a_1, a_2, a_3$ ; l'accent au signe de sommation indique l'exclusion du terme  $n_1 = n_2 = n_3 = 0$ .

En introduisant l'expression (22) dans l'équation de Schrödinger et en négligeant les termes périodiques à côté de  $W_0$ , on obtient comme approximation « d'ordre zéro » une solution du type (27 a) avec  $k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi mv}{h} = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2mW_0}$ . Cette solution représente l'onde primaire principale se propageant dans le cristal dans une direction arbitrairement choisie. A chaque terme périodique de  $W - U$  correspond une onde primaire associée, qui est déterminée en *première approximation* par l'équation:

$$\Delta^2 \psi' + k^2 \psi' = - C e^{i \sum q_s x_s} \psi^0 = C e^{i \sum (q_s + k_s) x_s} \quad (22a)$$

où  $k_1, k_2, k_3$  sont les composantes du vecteur  $\vec{k}$ , qui caractérise la longueur et la direction de l'onde primaire principale.

En posant

$$\psi' = A e^{i \sum (q_s + k_s) x_s} \quad (23)$$

on trouve

$$[\sum (q_s + k_s)^2 - k^2] \cdot A = C$$

c'est à dire

$$A = \frac{C}{q^2 + 2 \sum q_s k_s}. \quad (23a)$$

Si on introduit l'espacement ou la « longueur » ( $d$ ) des « ondes »  $e^{i\Sigma q \cdot k}$ , et si on désigne par  $\theta_q$  l'angle entre les vecteurs  $\vec{k}$  et  $-\vec{q}$ , le dénominateur de la formule (23 a) peut être écrit sous la forme

$$q^2 + 2\Sigma q \cdot k = 2\pi q \left( \frac{1}{d} - \frac{2 \cos \theta_q}{\lambda} \right).$$

Il en suit que  $A$  devient infini — c'est à dire que notre approximation devient illégitime — pour les valeurs de  $\theta_q$ , qui satisfont à la relation

$$\lambda = 2d \cos \theta_q ;$$

c'est la relation bien connue de Bragg (ou de Rayleigh) qui détermine les directions des maxima d'interférence.

Nous voyons donc, que dans l'absence de l'agitation thermique ou toute autre cause d'inhomogénéité du cristal, l'onde principale ainsi que les ondes associées se propagent réellement sans aucune diffusion.

La diffusion et l'absorption apparente qui lui est étroitement liée, ne se laissent pas calculer aisément. Je ne vais pas reproduire ici plusieurs tentatives que j'ai fait dans cette direction. Il faut cependant noter une circonstance, qui se présente d'elle même lorsqu'on aborde la question de ce côté. Le phénomène élémentaire dans le cas d'un cristal c'est la propagation non d'une seule onde, mais d'un « bouquet » formé par l'onde principale et les ondes associées. Ce phénomène correspond, au point de vue corpusculaire, non à un faisceau parallèle d'électrons, mais à un mouvement beaucoup plus compliqué. Si alors nous réussissions à résoudre le problème de la diffusion thermique, comment pourrions nous déterminer la quantité, qui puisse correspondre au « déplacement élémentaire »  $l$ ? Je ne vois pas de réponse à cette question. Il faudrait probablement — et cela paraît possible — résoudre le problème de la conductibilité en restant sur la base de la mécanique ondulatoire, sans faire appel aux conceptions corpusculaires.



Il faut noter en conclusion, que notre théorie n'explique pas le phénomène de la supra-conductibilité. On pourrait l'interpréter en admettant que le rayon effectif ( $a$ ) de certains atomes, qui figure dans la formule (21), se réduit brusquement à zéro pour les températures très basses, c'est à dire que ces atomes deviennent tout à fait « transparents » pour les ondes de phase, qui traduisent le mouvement des électrons « libres ». Il paraît presque certain, que la supra-conductibilité doit être expliquée d'une façon pareille ; mais il est fort douteux que la transparence, dont il est question, et qui correspond évidemment à l'effet Ramsauer, se réalise par une modification subite des atomes eux-mêmes (1).

## II. FORCES DE COHÉSION ET EFFETS SUPERFICIELS.

§ 6. *Forces de cohésion et compressibilité.* — Tandis que dans la théorie classique de la conductibilité les électrons valents étaient traités comme les particules d'un gaz, dans les théories récentes des forces de cohésion et en particulier de la compressibilité des métaux (2), ils étaient assimilés à des ions négatifs dans les solides de nature hétéropolaire. Cette dernière conception est aussi fausse que la première, car les électrons ne peuvent pas rester immobiles dans les nœuds d'un réseau cristallin quelconque ou effectuer des vibrations au voisinage de points fixes, mais, comme nous l'avons vu doivent circuler constamment à travers tout le métal.

---

(1) *Note ajoutée pendant l'épreuve.* J'ai dernièrement remanié la théorie exposée dans ce rapport, en me basant sur les mêmes idées que M. SOMMERFELD (statistique de Pauli-Fermi pour la répartition des systèmes et des coordonnées) et en traitant les ondes de phase comme longues, c'est à dire en les assimilant (au point de vue de leur diffusion) aux ondes lumineuses ordinaires. Cette forme alternative de la théorie de la conductibilité métallique est exposée dans un article qui va bientôt paraître dans la « ZS. f. Physik. ».

(2) Développées par F. A. Lindemann, par J. J. Thomson et par Haber.

On peut donc dire que les électrons « libres » ne forment ni un gaz ni un solide, mais une sorte de *liquide négatif*, où les ions positifs nagent pour ainsi dire comme des globules d'huile dans l'eau. Les forces de répulsion qui agissent entre ces ions peuvent être équilibrées dans ces conditions par les forces attractives exercées par le fluide négatif où ils sont plongés et qui ont le caractère d'une *pression hydrostatique négative* (au sens mécanique de ce terme).

Cette image schématique nous explique aussitôt le fait bien connu, que les réseaux cristallins de la plupart des métaux appartiennent au type désigné par Bragg comme « close-packed ». C'est précisément ainsi que doivent s'arranger des boules ou des sphéroïdes de grandeur égale lorsqu'elles sont serrées ensemble par une pression homogène extérieure. Chaque boule est entourée dans ce cas par douze autres — et c'est le nombre maximal de voisins que peut avoir un atome quelconque dans un réseau cristallin simple.

Nous supposons — en défaut de données plus exactes — que le fluide négatif formé par les électrons « libres » est complètement homogène, c'est à dire qu'il possède une densité constante  $\rho$  en dehors comme en dedans des ions positifs. Ces derniers peuvent être traités comme des petites sphères de rayon  $a$  portant une charge électrique  $e > 0$ , dont la distribution ne doit évidemment jouer aucun rôle pour l'énergie mutuelle des ions et du « fluide négatif ». En calculant l'énergie d'un ion par rapport au fluide négatif nous devons par conséquent exclure la partie de ce dernier, qui est contenue dans le ion lui même: c'est précisément dans ce sens que le rayon  $a$  des ions intervient dans notre théorie.

L'énergie potentielle d'un ion est donc égale au produit de sa charge  $e$  par le potentiel  $\varphi$  du fluide environnant et des autres ions. Nous désignerons ces deux parties de  $\varphi$  respectivement par  $\varphi'$  et par  $\varphi''$ . Pour déterminer  $\varphi$  il suffit de considérer une partie relativement petite du cristal, contenue par exemple dans une sphère, dont le centre  $O$  coïncide avec celui du ion choisi et le rayon  $R'$  est plusieurs

fois plus grand que le rayon de ce dernier. Il faut seulement choisir  $R'$  de telle façon, que la sphère contienne des quantités égales d'électricité des deux signes, afin que la partie extérieure du cristal (dont l'influence sur le ion est négligée) soit neutre.

On obtient ainsi

$$\varphi' = 2\pi\varrho (R'^2 - a^2)$$

avec

$$\varrho = - \frac{\varepsilon}{\gamma R^3}$$

où  $R$  est la distance entre les atomes voisins et  $\gamma$  un coefficient numérique, qui dépend du type du réseau cristallin.

Le potentiel des ions positifs peut être présenté sous la forme

$$\varphi'' = c'' \frac{\varepsilon}{R}$$

où  $c''$  est un autre coefficient numérique qui dépend du rapport  $c' = \frac{R'}{R}$ . On a donc en posant

$$c = c'^2 - \frac{c''\gamma}{2\pi} : \quad (24)$$

$$\varphi = - \frac{2\pi\varepsilon}{\gamma R} \left( c - \frac{a^2}{R^2} \right) \quad (24a)$$

Lorsque  $R'$  croît indéfiniment  $c$  tend vers une valeur limite positive, définie par le type du réseau et qui se laisse aisément calculer.

Remarquons, que les valeurs de  $R'$  qui satisfont à la condition de neutralité, peuvent être exprimées en fonction du nombre de ions positifs  $N''$  contenus dans la sphère de rayons  $R'$  à l'aide de la formule

$$N''\varepsilon + \frac{4\pi}{3}\varrho R'^3 = 0$$

c'est à dire

$$\frac{4\pi}{3\gamma} \frac{R'^3}{R^3} = N''.$$

On en tire l'expression suivante pour le coefficient  $\sigma'$ :

$$\sigma' = \sqrt[3]{\frac{3\gamma}{4\pi} N''}$$

L'énergie potentielle d'un ion par rapport à son entourage est égale à  $\varepsilon\varphi$ . En égalant l'énergie des ions à celle des électrons négatifs, — ce qui semble permis, vu le caractère grossier de notre approximation, — on obtient pour l'énergie potentielle d'un morceau de métal, contenant  $N$  ions, la formule suivante:

$$U = N\varepsilon\varphi = -N \frac{2\pi\varepsilon^2}{R\gamma} \left( c - \frac{a^2}{R^2} \right). \quad (24b)$$

Nous voyons donc que cette énergie est représentée par la somme de deux termes, dont le premier (négatif) est inversement proportionnel à la distance entre les atomes  $R$  et correspond aux forces attractives désignées ordinairement comme « forces de Coulomb », tandis que le second (positif) est inversement proportionnel au cube de  $R$  et correspond à des forces répulsives, que Born a le premier fait intervenir dans la théorie des cristaux hétéropolaires. Mais tandis que dans la théorie de Born ces forces sont introduites à titre d'hypothèse n'étant pas réductibles aux forces Coulombiennes dans le sens stricte du mot (car les forces Coulombiennes à elles seules ne peuvent pas déterminer un équilibre stable), dans notre théorie elles apparaissent d'une manière tout à fait naturelle comme forces Coulombiennes, l'équilibre ayant lieu seulement pour les ions et non pour les électrons, dont la charge est pour ainsi dire diluée dans tout l'espace.

Il est intéressant de noter, que Unsöld et Pauling <sup>(1)</sup>, en se basant sur la distribution moyenne de la charge électrique négative autour d'un ion isolé, qui découle de la théorie de Schrödinger, ont pu obtenir les forces répulsives de Born sans faire intervenir des forces de nature étrangère à celles de Coulomb.

<sup>(1)</sup> Unsöld, Münch. Diss.

Ce résultat est tout à fait analogue au nôtre, les forces répulsives provenant dans les deux cas du fait, que la charge négative est traitée comme diluée dans tout l'espace, au lieu d'être concentrée dans des points régulièrement répartis dans le réseau cristallin considéré. J'ai tenté d'améliorer mes résultats en remplaçant la distribution uniforme de la charge électrique par celle qui découle de la théorie de Schrödinger; mais j'ai abandonné cette tentative vu le fait que cette distribution ne peut pas être applicable à la charge constituée par les électrons libres.

En conservant la distribution uniforme — comme la plus simple — et en formant l'équation  $\frac{dU}{dR} = 0$ , qui définit les dimensions normales du cristal, on trouve pour la valeur correspondante de  $R$

$$R_0 = a \sqrt{\frac{3}{c}} \quad (25)$$

et pour l'énergie (minimum)

$$U_0 = - \frac{4\pi c}{3\gamma} \frac{N\varepsilon^2}{R_0}. \quad (25a)$$

Le module d'élasticité — ou plus exactement de compressibilité — peut être défini généralement par la formule

$$\kappa = \frac{R_0^2}{9V_0} \left( \frac{dU^2}{dR^2} \right)_{R=R_0}$$

où  $V_0 (= N\gamma R_0^3)$  désigne le volume du corps considéré à l'état normal. En y introduisant les expressions (24 b) et (25), on trouve:

$$\kappa = \frac{1}{3} \frac{|U_0|}{V_0} = \frac{4\pi c}{9\gamma V_0} \frac{N\varepsilon^2}{R_0}.$$

Par un calcul numérique, que je ne reproduis pas ici, j'obtiens pour le coefficient  $c$ , dans le cas d'un réseau cristallin cubique à volume centré ou à faces centrées, la valeur suivante:

$$c = 0,35.$$

Il en suit

$$R_0 = 3 a .$$

De même on obtient des valeurs raisonnables pour le module de compressibilité  $\kappa$ , par exemple  $\kappa = 9,7 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$  dans le cas du Na, tandis que l'expérience donne  $\kappa = 6,5 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$ .

§ 7. *Effets superficiels.* — J'avais imaginé jadis <sup>(1)</sup> que les corps métalliques sont enveloppés d'une double couche électrique, dont la partie extérieure est formée par les électrons négatifs, circulant sur leurs orbites dans un plan perpendiculaire (ou incliné) à la surface, et la partie intérieure par la charge positive, équivalente au défaut d'électrons, qui seraient présents au dessous de la surface s'il y avait d'autres atomes au delà de celle-ci à des distances très rapprochées. Je me représentais alors que les corps métalliques contenaient deux sortes d'électrons: les électrons « liés » qui circulaient autour des atomes fixes et qui, entre autres fonctions, servaient à la construction de la double couche superficielle; et les électrons « libres », c'est à dire se mouvant librement à l'intérieur du métal mais ne pouvant pas en sortir justement à cause de cette couche.

Il est clair à présent que cette distinction entre les électrons liés et libres n'est pas nécessaire, et que la conception de la double couche électrique superficielle aurait pu être conservée dans notre théorie actuelle en ne faisant intervenir que les électrons d'une seule sorte, — tous libres dans un sens et tous liés, dans un autre.

Il faut toutefois lui apporter certaines modifications que je vais brièvement indiquer ici.

Imaginons nous pour un moment que les atomes soient des sphères avec un noyau positif et une charge négative, *distribuée uniformément sur leur surface ou dans leur*

(1) J. FRENKEL - « Phil. Mag. », April 1917.

*volume*. Le potentiel électrique à l'extérieur de chacune de ces sphères doit être égal à zéro, tandis qu'il prend des valeurs positives dans leur intérieur. Imaginons nous maintenant un corps formé par un ensemble de ces sphères, leurs distances mutuelles étant aussi petites que l'ont veut, à condition qu'*elles ne se coupent pas*. Selon la conception que nous venons de révoquer plus haut, le potentiel à l'intérieur de ce corps devrait avoir une valeur positive par rapport à l'espace environnant, égale à la chute du potentiel dans la couche superficielle. D'autre part il est clair qu'à l'intérieur du corps *mais à l'extérieur des sphères* le potentiel doit rester égal à zéro. Il en suit que le « potentiel intrinsèque » déterminé par la couche superficielle, doit être considéré comme la valeur moyenne du potentiel dans *tout l'espace* intérieur à cette couche, *y compris l'intérieur des sphères atomiques*, — car c'est précisément ici qu'il est différent de zéro.

Si on introduisait dans le corps un électron étranger réellement « libre », qui resterait en dehors des sphères atomiques, son énergie potentielle aurait été évidemment nulle. Si par contre cet électron pouvait pénétrer dans les atomes, il aurait une énergie potentielle de valeur moyenne négative, correspondante à la valeur du potentiel intrinsèque au sens que nous avons défini plus haut.

Pour pouvoir pénétrer dans les atomes *et en sortir* l'électron considéré devrait avoir une énergie totale positive. Si nous nous imaginons maintenant que les sphères atomiques *se coupent*, cette dernière condition n'est plus nécessaire pour que l'électron puisse passer d'une sphère à l'autre; son énergie totale étant négative, il restera toujours enfermé dans l'intérieur des sphères, emprisonné, pour ainsi dire, par le corps, qui est formé par leur rapprochement.

Pour obtenir une image plus exacte de la réalité il suffit de remplacer les sphères — ou au moins leur couches extérieures — par un fluide négatif, formé par les électrons ambulants et remplissant d'une façon plus ou moins uniforme tout le volume du corps au sens macroscopique du mot.

La réalité de l'existence d'un potentiel intrinsèque positif à l'intérieur de tout corps métallique semble donc ainsi définitivement démontrée. Les déductions que j'en faisais en 1917, en me basant sur la conception des électrons libres, sont toutefois erronées. Je trouvais par exemple, que le travail nécessaire pour extraire un électron « libre » du métal — travail mesuré par le seuil de l'effet photo-électrique ou par la constante de l'effet Richardson — est égal à la chute de potentiel dans la double couche superficielle. Or en vérité les électrons libres possèdent une énergie cinétique égale à la moitié de leur énergie potentielle. Cette dernière étant mesurée par la chute de potentiel dans la couche superficielle, il en suit que la valeur de cette chute est deux fois plus grande que le travail de l'extraction, c'est à dire l'énergie, qu'il faut communiquer à un électron libre pour qu'il puisse sortir du métal.

Il est de plus nécessaire de distinguer les électrons libres, qui se trouvent à l'intérieur du métal, de ceux qui parviennent à la surface, où ils forment la couche extérieure (négative) du « condensateur superficiel », servant de barrière aux électrons intérieurs. Il faut donc partager le travail de l'extraction  $A$  en deux parties — la première  $A_1$ , correspondant au passage d'un électron libre de l'intérieur à la surface, et la seconde  $A_2$  de la surface à l'infini. Leur somme est évidemment égale à la valeur absolue de l'énergie totale  $|W| = \bar{T}$  d'un électron situé à l'intérieur du métal.

Nous avons vu au § 1 que cette énergie  $\bar{T}$  est plus grande que l'énergie de l'ionisation d'un atome isolé, leur différence étant égale à la chaleur latente de la condensation de la vapeur métallique correspondante.

Il peut sembler au premier abord qu'il y a là une contradiction au fait bien établi, que le travail nécessaire pour extraire un électron d'un morceau de métal, tel qu'il est mesuré par l'effet photoélectrique et l'effet Richardson, est plus petit que le potentiel de l'ionisation. Il y aurait ici contradiction, si ce travail  $A$ , était égal à l'énergie totale d'un électron « intérieur »  $|W|$  (c'est à dire à  $A$ ). Or il me



paraît très probable, que, en vérité, la quantité  $A_3$  n'est rien d'autre, que le travail  $A_2$  défini plus haut. Cela veut dire que les photoélectrons, ainsi que les électrons, émis par un métal incandescent, proviennent non de son intérieur, comme il est généralement admis, mais de la *couche superficielle seulement*.

Le mécanisme de cette « émission superficielle » est assez difficile à comprendre; je pense tout de même qu'il serait possible de résoudre cette question à l'aide de la mécanique ondulatoire.

Pour mieux comprendre ce fait que l'extraction d'un électron superficiel exige moins d'énergie, que l'extraction d'un électron intérieur, imaginons nous un corps monoatomique quelconque, constitué par  $N$  atomes et désignons l'énergie potentielle d'un atome intérieur par rapport à tous les autres par  $-U$  (en calculant  $U$  on peut traiter le corps comme infini). Pour obtenir l'énergie potentielle du corps entier (en négligeant son énergie superficielle) il faut, comme on le sait, multiplier  $-U$  non avec  $N$ , mais avec  $\frac{1}{2}N$ . Le facteur  $\frac{1}{2}$  provient de ce que chaque paire d'atomes ne doit être comptée qu'une seule fois. Ceci n'est d'ailleurs qu'une explication formelle. Nous obtenons une explication pour ainsi dire physique, en considérant le procès de la dissociation du corps en atomes isolés, c'est à dire de son évaporation. Celle-ci s'opère non par l'intérieur mais par la *surface*, les atomes superficiels étant enlevés un par un, sans qu'aucun changement ait lieu dans la position des autres. Le travail de la dissociation (chaleur latente de l'évaporation) étant égal à  $\frac{1}{2}NU$ , il en suit, que l'extraction d'un atome superficiel exige *en moyenne* un travail  $\frac{1}{2}U$ , tandis que pour un atome intérieur ce travail est égal à  $U$  <sup>(1)</sup>.

Ce raisonnement se laisse aisément généraliser pour un cristal hétéropolaire, constitué par des ions positifs et négatifs.

---

(1) Il faut souligner que  $\frac{1}{2}U$  représente la valeur *moyenne* du travail de dissociation, ce dernier pouvant varier dans certaines limites assez larges.

tifs et pour un métal. Il semble donc que le travail  $A = |W|$  peut être partagé en deux parties à peu près égales, dont l'une représente le travail photoélectrique ( $A_2$ ). Comme la quantité  $\frac{1}{2}|W|$  est toujours *inférieure* au potentiel de l'ionisation, ce dernier doit être plus élevé que le seuil de l'effet photoélectrique ou la constante dans l'exposant de la formule de Richardson.

Il faut d'ailleurs constater que la concordance numérique de ce résultat avec les données expérimentales est très incomplète, ce qui peut être expliqué par un partage inégal de l'énergie entre les électrons et les ions.

Le potentiel intrinsèque d'un corps métallique étant positif, on peut penser au premier abord, que les ions positifs doivent avoir une énergie potentielle positive. S'il était ainsi ils éprouveraient des forces répulsives qui tendraient à les expulser du métal. Ce résultat absurde provient du fait, que le potentiel  $\varphi'$ , agissant sur les ions, ne doit pas être assimilé au potentiel intrinsèque  $\varphi$ , qui est partiellement créé par ces ions. En déterminant  $\varphi'$ , nous devons exclure le potentiel du ion considéré sur lui même. Ceci donne pour  $\varphi'$  une valeur négative qui peut être égale (au signe près) à  $\varphi$ , ou en différer quelque peu. Considérons par exemple le modèle sphérique de l'atome, formé par une charge punctuelle  $+\varepsilon$  et une charge négative  $-\varepsilon$ , répandue sur la surface d'une sphère de rayon  $a$ . Le potentiel moyen à l'intérieur de cet atome est égal à

$$-\frac{\varepsilon}{a} + \frac{1}{4\pi a^3} \int \frac{\varepsilon}{r} 4\pi r^2 dr = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon}{a}$$

tandis que le potentiel  $\varphi'$ , subit par la charge centrale positive, est égal à  $-\frac{\varepsilon}{a}$ .

Je ne peux pas m'approfondir dans la discussion de cette question. Je voudrais seulement mentionner un fait qui me paraît constituer une preuve expérimentale de l'ori-

gine superficielle des photo-électrons ordinaires ainsi que des thermo-électrons.

Ce fait est l'influence des couches absorbées monoatomiques sur la constante de l'émission thermoélectrique, étudiée surtout par Langmuir. Langmuir a montré par exemple <sup>(1)</sup> que lorsque la surface du tungsten est recouverte d'une couche monoatomique de caesium, la constante de l'émission thermoélectrique (c'est à dire le travail de l'extraction des électrons) est réduite à une valeur *moindre que pour le caesium métallique pur*. Quelle que soit l'explication quantitative de ce fait, il semble prouver d'une manière incontestable, que les électrons émis proviennent non du tungsten, mais seulement de la couche de caesium, dont il est recouvert. Il ne peut être autrement pour l'effet photoélectrique, ce dernier donnant toujours pour le travail de l'extraction la même grandeur que l'effet Richardson.

Outre l'effet photoélectrique ordinaire, la composante normale des vibrations lumineuses produit, comme on le sait, un effet *sélectif*, dont le maximum d'intensité correspond à un travail d'extraction beaucoup (environ deux fois) plus grand que le « seuil » des deux effets. Il semble possible d'interpréter ce résultat par l'hypothèse, que dans l'effet sélectif on a affaire non seulement aux électrons superficiels mais aussi aux électrons des couches intérieures.

Dans mon travail de 1917 j'ai défini l'effet Volta, c'est à dire la différence des potentiels extérieurs de deux métaux différents en contact l'un avec l'autre, comme la différence de leurs potentiels intrinsèques lorsqu'ils ne sont pas en contact. Il paraît à présent que le potentiel de contact doit être défini comme la différence des énergies de l'extraction des électrons superficiels, puisqu'il sert à compenser cette différence (c'est à dire à égaliser l'énergie des électrons dans les couches adjacentes) et puisque d'autre part les mesures de Millikan prouvent, que le potentiel de contact est égal à la différence des potentiels photoélectriques.

---

(1) J. LANGMUIR - « Proc. Roy. Soc. », 107, 61, 1925.

J'ai de plus calculé l'énergie superficielle des métaux en la définissant par l'intégrale  $\int \frac{E^2}{\pi} dv$ , étendue à la double couche électrique, dont est recouverte leur surface. Cette définition est certainement très inexacte, mais il n'est pas aisé d'en donner une meilleure, qui correspondrait par exemple à celle adoptée par Born et Stern <sup>(1)</sup>, la séparation d'un morceau de métal en deux moitiés étant une opération un peu arbitraire, vu qu'il n'est pas possible de répartir d'une manière unique les électrons ambulants entre les deux moitiés.

Je ne veux pas reproduire ici quelques tentatives faites dans cette direction et me limiterai à faire la remarque, que la liaison étroite entre la tension superficielle des métaux et leur potentiel photoélectrique, que j'ai trouvé autrefois, doit subsister aussi sous une forme plus compliquée dans la théorie nouvelle.

---

<sup>(1)</sup> M. BORN und O. STERN - « Berl. Ber. », S. 901, 1919.



# Elektrizitäts - und Wärmeleitung von Metallen in tiefer Temperatur

E. Grüneisen - Marburg-Lahn.

1. - Eins der wichtigsten Probleme für die Elektronentheorie der Metalle ist die Erklärung des Gesetzes von Wiedemann-Franz-Lorenz, welches in idealisierter Form aussagt, dass das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeit zum Produkt aus elektrischer Leitfähigkeit und abs. Temperatur eine universelle Konstante sei. Es empfiehlt sich, statt der Leitfähigkeiten die spezifischen Widerstände einzuführen und zu schreiben:

$$\frac{\varrho}{wT} = L \quad \text{oder} \quad w = \frac{1}{L} \frac{\varrho}{T}$$

( $\varrho$  = spez. el. Widerstand;  
 $w$  = spez. Wärmewiderstand;  
 $T$  = abs. Temp.).

$T$  = abs. Temp. ) .

Wenn man also für irgend ein Metall bei irgend einer Temperatur  $w$  als Funktion

von  $\varrho/T$  in ein rechtwinkliges Koordinatensystem auftrüge, so müssten alle Punkte im idealisierten Falle auf einer Geraden sich anordnen, die durch den Koordinaten — Nullpunkt ginge. Und zwar wäre der Tangens des Neigungswinkels dieser Geraden gleich  $1/L$  (Fig. 1).

Bekanntlich liegt die Sache in Wirklichkeit nicht so ein-

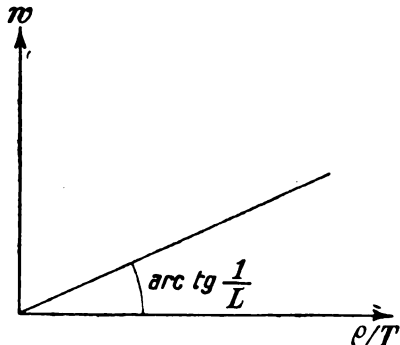


Fig. 1

fach. Während in hoher Temperatur  $L$  ziemlich konstant gefunden wird, treten in tiefer Temperatur bedeutende Abweichungen auf:  $L$  scheint für ein reines Metall bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt auf den Wert 0 herabzusinken <sup>(1)</sup>.

Es sind nun für die Elektronentheorie der Metalle die folgenden Fragen von grosser Bedeutung: *Hört die nahe Verwandtschaft zwischen  $\rho$  und  $w$  in tiefer Temperatur auf, oder sind sekundäre Gründe für die Inkonzanz von  $L$  verantwortlich? Und welches sind diese Gründe?*

Die Antwort glaube ich Ihnen heute aufgrund einer gemeinsam mit Herrn Goens in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt durchgeführten Untersuchung <sup>(2)</sup> geben zu können.

2. — Wir haben für eine grosse Zahl von Metallproben, für mono — und polykristalline, für reine und unreine, verfestigte und getemperte Proben Elektrizitäts- und Widerstand bei tiefen Temperaturen bis 21° abs. gemessen. Wir haben dann  $w$  als Funktion von  $\rho/T$  aufgetragen und dabei die folgenden interessanten Ergebnisse gefunden:

Von einer Einreihung der Beobachtungen in eine gemeinsame, für alle Metalle und Temperaturen gültige Gerade, entsprechend Fig. 1, kann nicht die Rede sein. Wohl aber geben verschiedene Proben eines und desselben Metalls, die sich durch Kristallkornzahl, Reinheit und Verfestigungsgrad unterscheiden, Wertepaare  $w$ ,  $\rho/T$ , die sich für jede Temperatur in je einer « isothermen Geraden » anordnen. Diese Geraden, welche in Fig. 2-4 für die Metalle Aluminium, Kupfer, Gold und für  $T = 21,2^\circ$ ;  $83,2^\circ$  abs. und etwa Zimmertemperatur gezeichnet sind, schneiden die  $w$  — Achse oberhalb des Nullpunkts.

Wir erkennen daraus, dass der Wärmewiderstand eines Metalls aus 2 Summanden besteht, von denen der erste für

<sup>(1)</sup> Vgl. W. MEISSNER — « Ann. d. Phys. », 47, 1001, 1915.

<sup>(2)</sup> E. GRÜNEISEN u. E. GOENS — « ZS. f. Phys. », 44, 615, 1927.

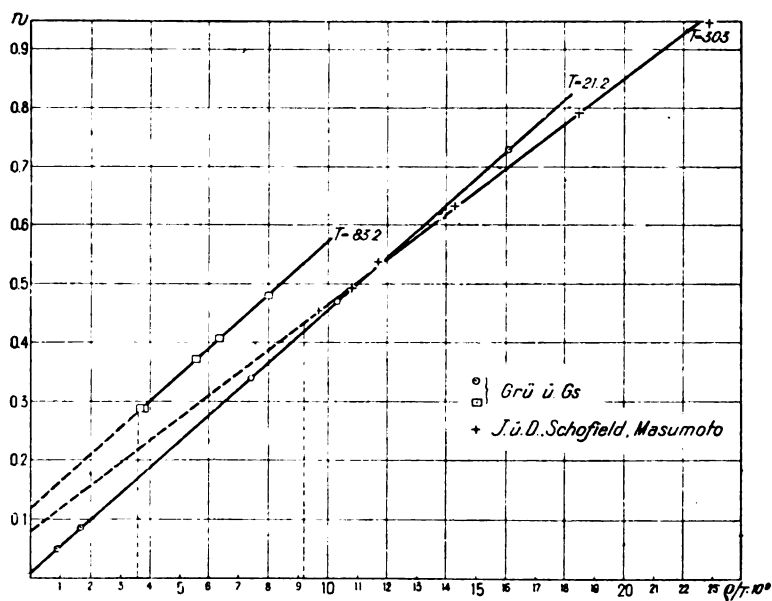


Fig. 2

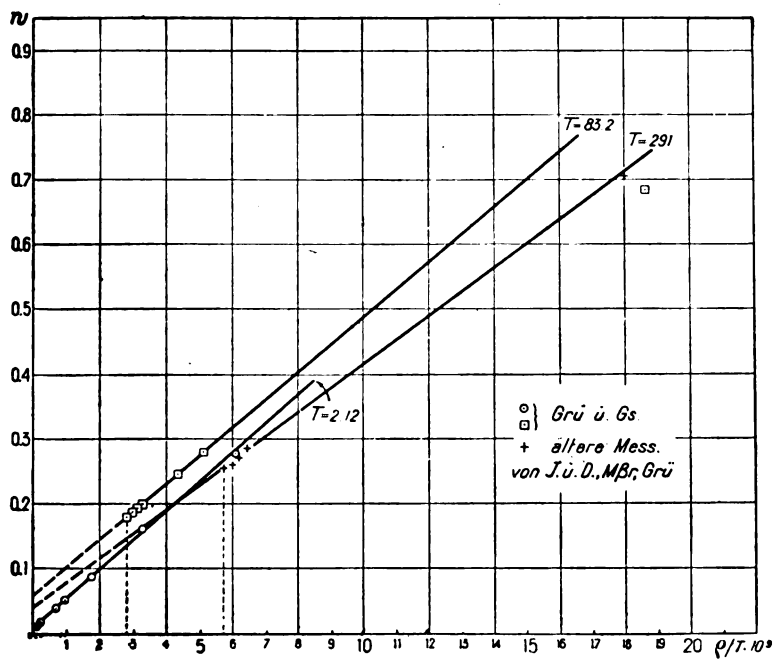


Fig. 3



alle Proben desselben Metalls bei festgehaltener Temperatur wesentlich konstant, der zweite dem elektrischen Widerstand der Probe bei dieser Temperatur proportional ist. Wir schreiben

$$w = w_i + w_m = w_i + \frac{\rho}{ZT}$$

und nennen  $w_i$  den *nichtmetallischen*,  $w_m$  den *metallischen* Anteil des Wärmewiderstands.

3. – Welchen Einfluss hat nun die Temperatur auf  $Z$ ? Wie die Fig. 2-4 zeigen, ändern die isothermen Geraden ihre Neigung ein wenig mit der Temperatur und zwar für alle Metalle in ähnlicher Weise. Doch zeigt sich, dass in hoher Temperatur die Unterschiede der Neigungswinkel oder  $Z$  – Werte verschiedener Metalle grösser sind, als in tiefer Temperatur, derart, dass bei  $21^\circ$  abs. die  $Z$  aller untersuchten Metalle dem Werte  $2,2 \cdot 10^{-8}$  ( $W\Omega \text{ Grad}^{-2}$ ) nahe kommen. Es ist dies genau der von Drude aus seiner Theorie abgeleitete Wert für die Grösse  $L$ .

TABELLE 1.

Werte von  $Z \cdot 10^8$ , entnommen aus der Neigung der isothermen Geraden

| T = | 21,2°            | 83,2°            | 291° | 373° abs. |
|-----|------------------|------------------|------|-----------|
| Cu  | 2,2 <sub>1</sub> | 2,3 <sub>5</sub> | 2,7  | —         |
| Al  | 2,2 <sub>1</sub> | 2,2 <sub>0</sub> | 2,6  | —         |
| Au  | 2,2              | 2,8              | 2,6  | 2,6       |
| Pt  | 2,0              | —                | 2,9  | —         |
| W   | 2,3              | 3,6              | —    | —         |
| Fe  | 2,3              | 3,1              | 4,0  | 3,6       |

Man kann also sagen: je tiefer die Temperatur ist, um so strenger erfüllt der metallische Anteil des Wärmewiderstands

$$w_m = \frac{\rho}{ZT}$$

die idealisierte Form des Wiedemann-Franz-Lorenzschen Ge-

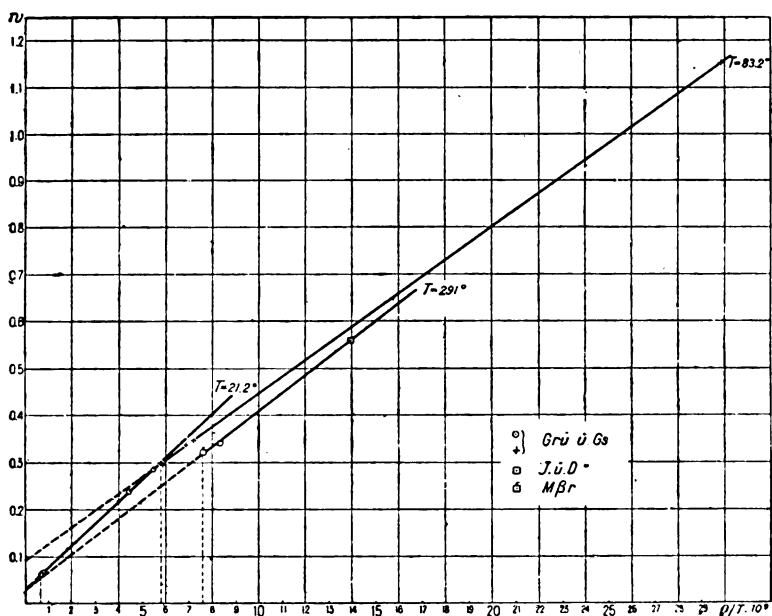


Fig. 4

setzes, nicht allein für reine und getemperte, sondern auch für etwas unreine und verfestigte Metallproben.

Damit ist der erste Teil der oben gestellten Fragen beantwortet. Die Theorie der metallischen Elektrizitätsleitung muss die strenge Gültigkeit des Wiedemann-Franz-Lorenz'schen Gesetzes bis zu tiefen Temperaturen hin erklären. Denn die Abweichungen sind durch sekundäre Ursachen bedingt, nämlich das Auftreten des mit dem elektrischen Widerstand nicht zusammenhängenden Summanden  $w_i$ .

4. – Bevor wir uns diesem zuwenden, stellen wir zunächst die Temperaturfunktion für den *metallischen* Teil des Widerstands fest. Da für ein *reines* Metall (dessen Grössen wir in [ ] einschliessen wollen) in tiefer Temperatur erfahrungsgemäss annähernd gilt

$$\frac{[\varrho]}{T} \sim \text{Atomwärme},$$

so erhalten wir auch für das  $w_m$  des reinen Metalls

$$[w_m] \sim \frac{1}{Z} C\left(\frac{\theta}{T}\right),$$

wo  $C$  die Debyesche Atomwärmefunktion,  $\theta$  die « charakteristische Temperatur » des Metalls ist.

In dem Masse also, wie  $Z$  von der Temperatur unabhängig ist, ändert sich der metallische Anteil der Wärmewiderstands reiner Metalle in tiefer Temperatur wie die Debyesche Atomwärmefunktion.

Das  $w_m$  des unreinen oder verfestigten Metalls erhält man mit Hilfe der angenähert giltigen Matthiessen-Nernst'schen Regel. Nach dieser tritt zum  $[\varrho]$  des reinen Metalls noch ein temperaturunabhängiger Zusatzwiderstand  $\xi$ , sodass der metallische Teil des Wärme-Widerstands übergeht in

$$w_m = \frac{[\varrho] + \xi}{ZT} = [w_m] + \frac{\xi}{ZT}.$$

Das zweite Glied bewirkt, dass  $w_m$  bei sinkender Temperatur nicht wie beim reinen Metall nach dem  $T^3$  — Gesetz verschwindet, sondern — im allgemeinen nach Durchschreitung eines Minimums — rasch anwächst.

5. — Der nichtmetallische Wärmewiderstand  $w_i$  ändert sich in eigentümlicher Weise mit der Temperatur. Wie man an den Fig. 2-4 sieht, wächst  $w_i$ , d. h. der von den isothermen Geraden auf der  $w$ - Achse gebildete Abschnitt, von kleinem Wert bei  $21^\circ$  abs. rasch an und fällt oberhalb  $83^\circ$  abs. wieder langsam ab.

Dies merkwürdige Verhalten erscheint einfacher, wenn man das Verhältnis des nichtmetallischen Teils  $w_i$  zum metallischen Teil  $[w_m]$  des reinen Metalls bildet. Die Summe beider, der gesamte Wärmewiderstand des reinen Metalls, wird in Fig. 2-4 durch die Lote dargestellt, welche von den isothermen Geraden auf die Abszissenachse gefällt sind. Es

scheint nun, dass man für das Verhältnis beider Teilwiderstände mit dem Ansatz

$$\frac{w_i}{[w_m]} = k \frac{\theta}{T}$$

auskommt, wenigstens in *tiefer* Temperatur. Dadurch, dass man im Zähler  $\theta$  einführt, wird  $k$  eine Zahl von der Grössenordnung 1 und für verschiedene Metalle nicht sehr verschiedenen, z. B. für Platin und Kupfer  $1/8$ , für Gold und Wolfram  $1/7$ , für Aluminium  $1/6$ , für Eisen  $1/4$ .

Während also für  $T = \theta$  der nichtmetallische Widerstand nur einen kleinen Teil des metallischen ausmacht, sind für  $T = 1/4$  bis  $1/8 \theta$  beide Teile von gleicher Grössenordnung. In der Nähe des absoluten Nullpunkts kommt, wenn soweit extrapoliert werden darf,  $[w_m]$  gegenüber  $w_i$  kaum mehr in Betracht.

Die Temperaturfunktion für  $w_i$  ergibt sich nun einfach:

$$w_i = k \frac{\theta}{T} [w_m] \sim \frac{k}{Z} \frac{\theta}{T} C \left( \frac{\theta}{T} \right),$$

entsprechend dem oben geschilderten Verlauf von  $w_i$ : für sehr niedrige Temperatur ein Anstieg  $\sim T^3$ , für hohe Temperatur ( $C = \text{const.}$ ) ein Abfall  $\sim 1/T$ .

6. – Dass obiger Ansatz für  $w_i : [w_m]$  ziemlich richtig sein muss, haben wir an anderer Stelle <sup>(1)</sup> dadurch nachgewiesen, dass wir mit Hilfe dieses Ansatzes die Neigung der isothermen Geraden berechneten und mit den beobachteten Neigungen (Tab. 1) in Uebereinstimmung fanden. Ich möchte hier einen Schritt weiter gehen und eine Prüfung *sämtlicher* von uns gemachten Ansätze — bezüglich  $k$ ,  $C$  und  $\xi$  — dadurch vornehmen, dass ich das Temperaturgesetz für den Gesamtwärmewiderstand reiner und unreiner Proben von Gold, Kupfer und Aluminium mit dem Experiment vergleiche.

(1) E. GRÜNEISEN u. E. GOENS — « ZS. f. Phys. », 44, 615, 1927.

Für ein *reines* Metall ergibt sich aus den bisherigen Ansätzen

$$1) \quad [w] \sim \frac{1}{Z} \left[ 1 + k \frac{\theta}{T} \right] C \left( \frac{\theta}{T} \right),$$

für ein unreines oder verfestigtes Metall

$$2) \quad w = [w] + \frac{\xi}{ZT}.$$

Obwohl wir  $Z$  mit der Temperatur etwas veränderlich fanden, wollen wir doch mit der Konstanten  $2,2 \cdot 10^{-8}$  rechnen. Für  $C$  nehmen wir die Debyesche Atomwärmefunktion, für  $\theta$  und  $k$  die Zahlenwerte

|            |               |               |               |
|------------|---------------|---------------|---------------|
|            | Au            | Cu            | Al            |
| $\theta =$ | 200           | 335           | 395           |
| $k =$      | $\frac{1}{7}$ | $\frac{1}{8}$ | $\frac{1}{6}$ |

Die  $\xi$  der verschiedenen Metallproben entnehmen wir den Widerstandsmessungen bei  $20^\circ$  abs. So ergeben sich aus Formel (1) und (2) die Kurven der Figuren 5-7 für  $w$  als Funktion von  $T$  und die Tabellen 2-4. Die unterste Kurve entspricht jedesmal dem reinen Metall, die übrigen entsprechen Proben, die verfestigt (z. B. Cu 2a gegenüber 2; Cu 10 gegenüber 10a) oder verunreinigt sind <sup>(1)</sup>. Die Beobachtungen sind durch verschieden markierte Punkte gegeben.

Der Gesamteindruck ist, dass in der Tat die Erscheinungen der Wärmeleitung in Metallen durch die aufgestellten Formeln im wesentlichen beherrscht werden. Einige bemerkenswerte Abweichungen zwischen Experiment und Rechnung rühren vermutlich daher, dass

a) die Debyesche Funktion  $C(\theta/T)$  mit dem aus der Atomwärme entnommenen  $\theta$  in tiefster Temperatur zu langsam abfällt, um den Gang von  $[\rho]/T$  oder  $[w]$  genau wiederzugeben.

<sup>(1)</sup> E. GRÜNEISEN u. E. GOENS - "ZS. f. Phys.", 44, 615, 1927.

b)  $\xi$  keineswegs völlig unabhängig von der Temperatur ist.

c)  $Z$  als konstant angenommen wurde, obwohl es sich mit  $T$  ändert.

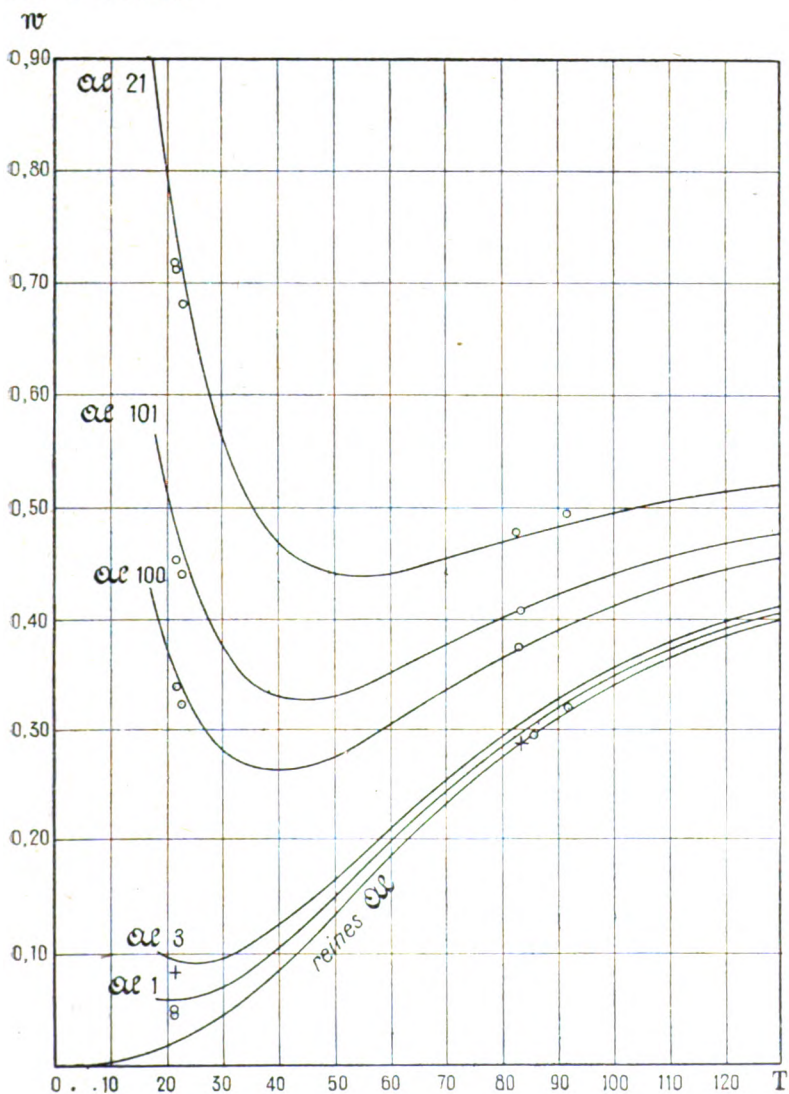


Fig. 5

Resoconto del Congresso dei Fisici - Vol. II — 8

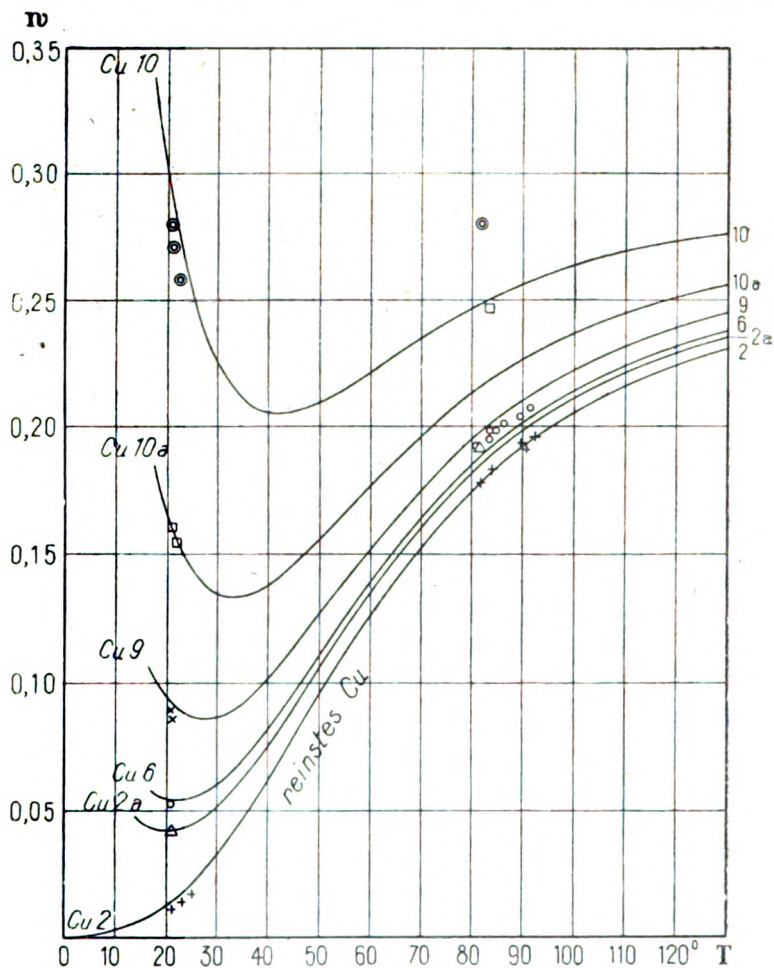


Fig. 6

7. — Es soll nicht verschwiegen werden, dass dem Ansatz für  $w_i$  gewisse Bedenken entgegenstehen.

Wie Königsberger <sup>(1)</sup> schon 1907 äusserte, muss man jedem Metall neben seinem Wärmetransport durch Elektronen auch eine Isolator — Wärmeleitung zuschreiben, wie sie jeder elektrische Isolator hat. Es liegt nahe,  $w_i$  als denjenigen Wärmewiderstand zu betrachten, welcher der Isolator-

(1) I. KOENIGSBERGER — « Phys. ZS. », 8, 237, 1907.

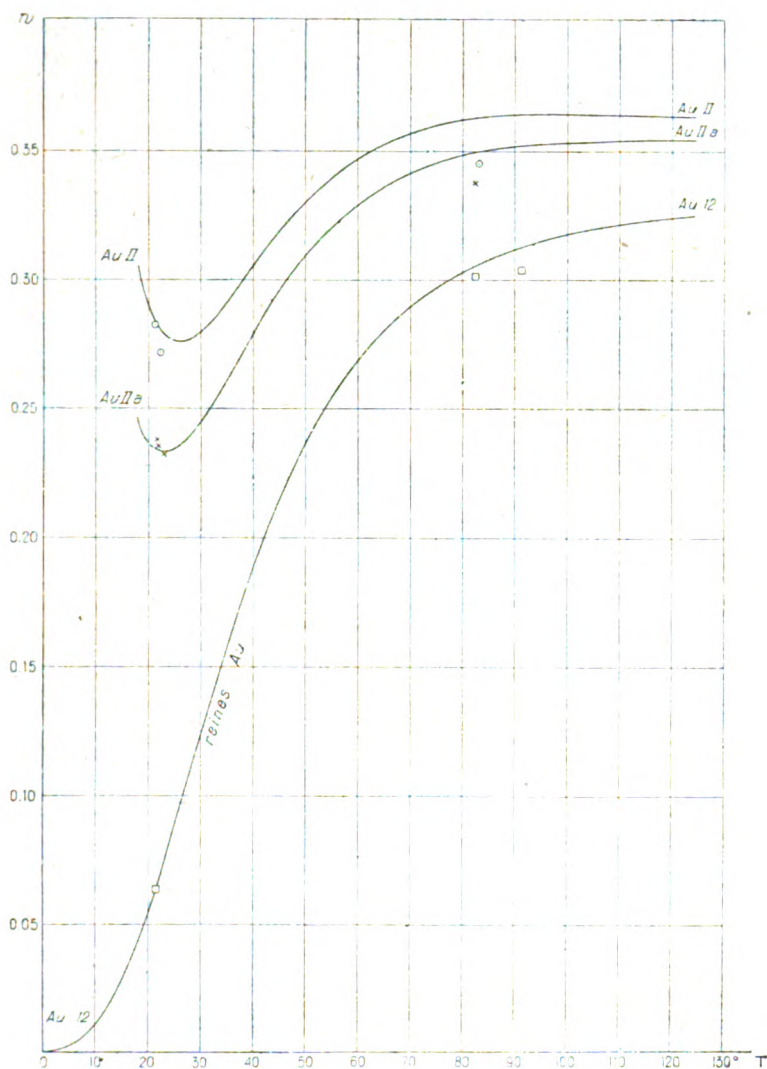


Fig. 7

leitung entspricht. Dann hätte man aber für  $w_i$  das gleiche Temperaturgesetz zu erwarten, wie für den Wärmewiderstand isolierender Kristalle. Dieser wächst nach Eucken <sup>(1)</sup>

(1) Lit. bei A. EUCKEN – «ZS. f. techn. Phys.», 6, 689, 1925.



wesentlich  $\sim T$ , in der Nähe des abs. Nullpunkts vielleicht rascher. Von einer Abnahme in hoher Temperatur ist nichts festgestellt. Des weiteren hätte man einen Einfluss der Kristallkorngrösse zu erwarten, wie ihn Eucken <sup>(1)</sup> bei isolierender Kristallen fand, den wir aber bei unsern Versuchen an Metallen nicht nachweisen konnten. Die Ähnlichkeit zwischen dem Wärmewiderstand von Isolatoren und  $w_i$  ist also nur mangelhaft, ein Punkt, der näherer Nachprüfung bedarf.

8. – Zum Schluss möchte ich noch auf die Paradoxie hinweisen, die darin liegt, dass nicht die *Wärmeleitfähigkeit*, sondern der *Wärmewiderstand* sich aus zwei Summanden zusammensetzt, von denen der eine mit der Elektrizitätsleitung zusammenhängt, der andere nicht. Man hat bisher <sup>(2)</sup> die ohne Zweifel dem Verständnis näher liegende Additivität der *Leitfähigkeit* angenommen. Als z. B. Kammerlingh Onnes und Holst <sup>(3)</sup> die Änderung der Wärmeleitung von Quecksilber beim Supraleitungspunkt untersuchten, hatten sie gewiss mit der Möglichkeit gerechnet, dass auch eine Supraleitung für Wärme eintreten könnte. Die Tatsache, dass ein Wärmeleitvermögen von normaler Grössenordnung bestehen blieb, galt ihnen als Beweis gegen die Suprawärmeleitung. Von unserer neuen Erkenntnis aus, dass  $w = w_i + w_m$  ist, erscheint es selbstverständlich, dass ein beträchtlicher Wärmewiderstand  $w_i$  auch dann bestehen bleibt, wenn  $w_m$  am Supraleitungspunkt verschwindet. Es wäre von hohem Interesse nochmals durch sorgfältige Messungen zu prüfen, ob nicht doch an diesem Punkt eine plötzliche, wenn auch vielleicht kleine Verminderung im Wärmewiderstand stattfindet.

Jedenfalls erscheint mir die Additivität des Wärmewiderstands dasjenige Ergebnis der vorliegenden Mitteilung, dessen Deutung am schwierigsten ist.

<sup>(1)</sup> Vgl. A. EUCKEN u. O. NEUMANN – «ZS. f. phys. Chem.», 111, 431, 1924; A. EUCKEN u. K. DITTRICH, ebenda, 125, 211, 1927.

<sup>(2)</sup> Vgl. W. MEISSNER, l. c.; A. EUCKEN u. O. NEUMANN, l. c.; A. EUCKEN u. K. DITTRICH, l. c.

<sup>(3)</sup> H. KAMMERLINGH ONNES u. G. HOLST – «Comm. of Leiden», Nr. 142, c. S. 32, 1914.

TABELLE 2.

Wärmewiderstand  $w$  verschiedener Aluminiumproben in  $[W^{-1} \text{ cm Grad}]$   
(Beobachtungen von GRÜNEISEN u. GOENS).

Reines entfestigtes Aluminium:  $[w] = 0,405 \left(1 + k \frac{\theta}{T}\right) C \left(\frac{\theta}{T}\right)$ .

Unreines oder verfestigtes Aluminium:  $w = [w] + \frac{\zeta}{2,2 T} \cdot 10^8$ .

$\theta = 395$ ;  $k = \frac{1}{6}$ ;  $\zeta$  = Zusatzwiderstand in  $[\Omega \text{ cm}]$ , als konstant angenommen.

|                             | $T$ in abs.                            | 21,2° | 83,2° | 273°    | 646°    |
|-----------------------------|----------------------------------------|-------|-------|---------|---------|
| Reines Aluminium            | <sup>(1)</sup><br>$[w] = \text{beob.}$ | —     | —     | (0,450) | (0,440) |
| $\zeta = 0$                 | $[w] = \text{ber.}$                    | 0,020 | 0,288 | 0,450   | 0,436   |
| Al 1; grobkörnig            | $w = \text{beob.}$                     | 0,050 | 0,289 | —       | —       |
| $\zeta \cdot 10^8 = 0,0176$ | $w = \text{ber.}$                      | 0,058 | 0,298 | —       | —       |
| Al 3; grobkörnig            | $w = \text{beob.}$                     | 0,084 | 0,290 | —       | —       |
| $\zeta \cdot 10^8 = 0,0339$ | $w = \text{ber.}$                      | 0,093 | 0,306 | —       | —       |
| Al 100;                     | $w = \text{beob.}$                     | 0,341 | 0,374 | —       | —       |
| $\zeta \cdot 10^8 = 0,1565$ | $w = \text{ber.}$                      | 0,356 | 0,373 | —       | —       |
| Al 101; fast Einkristall    | $w = \text{beob.}$                     | 0,470 | 0,408 | —       | —       |
| $\zeta \cdot 10^8 = 0,218$  | $w = \text{ber.}$                      | 0,488 | 0,407 | —       | —       |
| Al 21; Einkristall.         | $w = \text{beob.}$                     | 0,73  | 0,48  | —       | —       |
| $\zeta \cdot 10^8 = 0,339$  | $w = \text{ber.}$                      | 0,748 | 0,473 | —       | —       |

(1) Ganz reines Al gibt es nicht; das bisher reinste ist wohl das in U. S. A. von Dr. Edwards hergestellte; es ist mit obigem Al 1 identisch. Die für reines Al angegebenen Beobachtungen stammen von F. H. Schofield und beziehen sich auf ein Al von 99,7 % (Coll. Res. Nat. Phys. Lab. 19, 52, 1926). Die kleine Verunreinigung hat in höherer Temperatur keinen grossen Einfluss.

TABELLE 3.

Wärmewiderstand  $w$  verschiedener Kupferproben in  $[W^{-1} \text{ cm Grad}]$   
(Beobachtungen von GRÜNEISEN u. GOENS).

Reines entfestigtes Kupfer:  $[w] = 0,2394 \left(1 + k \frac{\theta}{T}\right) e \left(\frac{\theta}{T}\right)$ .

Unreines oder verfestigtes Kupfer:  $w = [w] + \frac{\zeta}{2,2T} \cdot 10^8$ .

$\theta = 335$ ;  $k = \frac{1}{8}$ ;  $\zeta$  = Zusatzwiderstand in  $[\Omega \text{ cm}]$  als konstant angenommen.

|                                                                                 | $T = \text{abs.}$                           | $21,2^\circ$     | $83,2^\circ$    | $273^\circ$                   | $373^\circ$                   |
|---------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Cu 2; natürl. Kristall<br>$\zeta = 0$                                           | $[w] = \text{beob.}$<br>$[w] = \text{ber.}$ | 0,0114<br>0,0140 | 0,179<br>0,1789 | —<br>0,255                    | —<br>0,255                    |
| Cu 2a; die vorige Probe gehämm.<br>$\zeta \cdot 10^6 = 0,0130$                  | $w = \text{beob.}$<br>$w = \text{ber.}$     | 0,0415<br>0,0419 | 0,192<br>0,186  | —<br>—                        | —<br>—                        |
| Cu 2b; die vorige Probe getemp.<br>$\zeta \cdot 10^6 = 0,00044$                 | $w = \text{beob.}$<br>$w = \text{ber.}$     | 0,0114<br>0,0149 | 0,179<br>0,179  | —<br>—                        | —<br>—                        |
| Cu 3; elektrolyt. Niederschlag.<br>$\zeta \cdot 10^6 = 0,00281$                 | $w = \text{beob.}$<br>$w = \text{ber.}$     | 0,0184<br>0,0200 | 0,182<br>0,180  | 0,255 <sup>(1)</sup><br>0,255 | 0,255 <sup>(1)</sup><br>0,255 |
| Cu 4; elektrolyt. Niederschlag.<br>$\zeta \cdot 10^6 = 0,00356$                 | $w = \text{beob.}$<br>$w = \text{ber.}$     | 0,0202<br>0,0216 | 0,185<br>0,180  | —<br>—                        | —<br>—                        |
| Cu 6; Einkristall.<br>$\zeta \cdot 10^6 = 0,0187$                               | $w = \text{beob.}$<br>$w = \text{ber.}$     | 0,0526<br>0,0541 | 0,195<br>0,189  | —<br>—                        | —<br>—                        |
| Cu 9; Einkristall.<br>$\zeta \cdot 10^6 = 0,0364$                               | $w = \text{beob.}$<br>$w = \text{ber.}$     | 0,088<br>0,092   | 0,199<br>0,199  | —<br>—                        | —<br>—                        |
| Cu 10; enthält 3% Ag; gehämmert.<br>$\zeta \cdot 10^6 = 0,1289$                 | $w = \text{beob.}$<br>$w = \text{ber.}$     | 0,280<br>0,290   | 0,280<br>0,249  | —<br>—                        | —<br>—                        |
| Cu 10a <sup>(2)</sup> ; die vorige Probe getemp.<br>$\zeta \cdot 10^6 = 0,0683$ | $w = \text{beob.}$<br>$w = \text{ber.}$     | 0,161<br>0,161   | 0,246<br>0,216  | —<br>—                        | —<br>—                        |

(1) Beobachtungen von W. MEISSNER (l. c.) am gleichen Kupferstäbchen (von ihm Kupfer I genannt).

(2) Hier ist  $\zeta$  nicht mehr unabhängig von der Temperatur, sondern wächst mit  $T$ . Infolgedessen sind die mit konstantem  $\zeta$  berechneten  $w$  für  $83, 2^\circ$  zu klein.

TABELLE 4.

Wärmewiderstand  $w$  verschiedener Goldproben in  $[W^{-1} \text{ cm Grad}]$   
(Beobachtungen von GRÜNEISEN U. GOENS).

Reines entfestigtes Gold:  $[w] = 0,300 \left( 1 + k \frac{\eta}{T} \right) C \left( \frac{\eta}{T} \right)$ .

Unreines oder verfestigtes Gold:  $w = [w] + \frac{\zeta}{2,2T} \cdot 10^8$ .

$\eta = 200$ ;  $k = \frac{1}{7}$ ;  $\zeta = \text{konstant angenommener Zusatzwiderstand in } [\Omega \text{ cm}]$ .

|                                                    | $T = \text{abs.}$    | $21,2^\circ$ | $23,2^\circ$ | $273^\circ$          | $373^\circ$          |
|----------------------------------------------------|----------------------|--------------|--------------|----------------------|----------------------|
| Au 12; Einkristall.                                | $[w] = \text{beob.}$ | 0,0637       | 0,301        | 0,321 <sup>(2)</sup> | 0,321 <sup>(2)</sup> |
| $\zeta = 0$                                        | $[w] = \text{ber.}$  | 0,0627       | 0,306        | 0,321                | 0,318                |
| Au 14; Einkristall.                                | $w = \text{beob.}$   | 0,0649       | 0,296        | —                    | —                    |
| $\zeta \cdot 10^8 = 0,0018$                        | $w = \text{ber.}$    | 0,0666       | 0,307        | 0,322                | 0,318                |
| Au 13; gehämmert und getempert.                    | $w = \text{beob.}$   | 0,0644       | 0,301        | —                    | —                    |
| $\zeta \cdot 10^8 = 0,0005$                        | $w = \text{ber.}$    | 0,0638       | 0,306        | 0,321                | 0,318                |
| Au II <sup>(1)</sup> ; gehämmert                   | $w = \text{beob.}$   | 0,283        | 0,345        | 0,341 <sup>(3)</sup> | 0,340 <sup>(3)</sup> |
| $\zeta \cdot 10^8 = 0,1032$                        | $w = \text{ber.}$    | 0,285        | 0,362        | 0,339                | 0,331                |
| Au IIa <sup>(1)</sup> ; die vorige Probe getempert | $w = \text{beob.}$   | 0,240        | 0,337        | —                    | —                    |
| $\zeta \cdot 10^8 = 0,0799$                        | $w = \text{ber.}$    | 0,234        | 0,350        | 0,335                | 0,328                |
| Au I <sup>(1)</sup> ; gehämmert                    | $w = \text{beob.}$   | 3,0          | 1,15         | 0,57 <sup>(3)</sup>  | 0,51 <sup>(3)</sup>  |
| $\zeta \cdot 10^8 = 1,90$                          | $w = \text{ber.}$    | (4,1)        | (1,35)       | (0,64)               | (0,55)               |

(<sup>1</sup>) Die Proben Au I und Au II entstammen den Stäben, die unter gleicher Bezeichnung von W. JAEGER u. H. DIESSELHORST (s. Anmerkung 3) gemessen wurden. Bei so grossem Zusatzwiderstand  $\zeta$ , wie ihn Au I hat, hört das Gesetz der isothermen Geraden auf zu gelten.

(<sup>2</sup>) Beobachtungen von W. MEISSNER «Ann. d. Phys.», 47, 1001, 1915 an Gold gleicher Herkunft.

(<sup>3</sup>) Beobachtungen von W. JAEGER u. H. DIESSELHORST «Wiss. Abh. d. Phys. - Techn. Reichsanstalt», 3, 269, 1900; der Vergleich zwischen Rechnung und Beobachtung ist hier unsicher, da das Material damals in anderem Zustande der Bearbeitung untersucht wurde.

SOMMERFELD: Für die Dinge die ich hier zu sagen haben werde, ist sehr schön, dass Herr Grüneisen gezeigt hat: « der Hauptteil der Wärmeleitung ist metallischer Natur und wird von den Elektronen getragen ».

Ich möchte noch fragen ob nicht ein um 10 % grösserer Wert als der Drudesche mit den Messungen verträglich ist ? Die neue Statistik lässt dies erwarten.

GRUENEISEN: Wir haben zuerst geglaubt,  $Z$  müsse den Lorentz'schen Zahlenwert bekommen. Die Versuche führten jedoch deutlich zu dem Drude'schen. Dafür, dass dieser überschritten wird, sind keine Anzeichen vorhanden.

# Contributo allo studio del magnetismo indotto del nichel

M. Cantone - Napoli

La presente comunicazione si riferisce a considerazioni tratte dal lavoro dei Signori Weiss e Forrer <sup>(1)</sup> sulla legge di magnetizzazione del nichel per valori del campo fino a 20.000 *gauss*, vale a dire fino a forze magnetizzanti assai superiori a quelle che d'ordinario si raggiungono nello studio del magnetismo indotto, e per valori della temperatura che oltrepassano il punto critico, onde è possibile un esame particolareggiato del passaggio dalle proprietà ferromagnetiche alle proprietà paramagnetiche del metallo anzidetto.

Le deduzioni immediate a cui conduce l'esame delle isoterme magnetiche del nichel riguardano le ultime fasi della magnetizzazione poichè la prima è relativamente così poco estesa da rendersi trascurabile di fronte allo sviluppo delle altre due, con questo di più che fino a 300° il tratto figurativo della seconda, nella piccola scala usata nella rappresentazione, si confonde quasi con la porzione corrispondente dell'asse di magnetizzazione specifica (momento magnetico dell'unità di massa), onde in ultima analisi restano evidenti i tratti rettilinei che rappresentano la terza fase, via via più bassi e con pendenze che si rendono più sensibili al crescere della temperatura cui si riferiscono. In siffatte condizioni i fenomeni d'isteresi passano in linea secon-

---

<sup>(1)</sup> *Aimantation et phénomène magnétocalorique du nickel*, « Ann. de Phys. », T. V, pag. 153.

daria, ed ogni isoterma, esclusa una piccola regione, rappresenta un processo reversibile. Al di là di  $350^{\circ}$  il tratto figurativo della seconda fase si distacca nettamente dall'asse delle ordinate raccordandosi con ampio arco alla parte terminale; ma per temperature superiori a  $360^{\circ}$  il ramo iniziale assume curvatura sempre più piccola, sicchè prima ancora che siano raggiunti i  $400^{\circ}$  la legge di magnetizzazione è rappresentata da rette uscenti dall'origine, secondo richiede il comportamento delle sostanze paramagnetiche.

Gli AA. della memoria di cui ci occupiamo dichiarano che l'esistenza del *punto di Curie* non si rivela in questi diagrammi; ed in verità, atteso il modo graduale in cui varia l'andamento delle curve fra  $350^{\circ}$  e  $370^{\circ}$ , non saprebbe ravvisarsi in essi una netta demarcazione, laddove le proprietà termoelastiche, ed in particolare quelle che si mettono in rilievo mediante le variazioni di resistenza elettrica <sup>(1)</sup>, come anche la misura dell'*effetto magnetocalorico*, studiato da Weiss e Forrer nella seconda parte della citata memoria, danno indicazioni precise dell'inizio dello stato paramagnetico.

Ma non è detto che l'influenza della temperatura sulla legge di magnetizzazione non consenta di trovare con notevole precisione il punto di Curie: infatti un esame anche superficiale degli anzidetti diagrammi dal punto di vista delle aree che rappresentano i lavori di magnetizzazione a partire dallo stato neutro permette di riconoscere che, per ogni valore del campo a cui ci si arresti nel computo del lavoro, al crescere della temperatura tali aree prima aumentano e poi diminuiscono, e che il passaggio dal primo andamento al secondo si verifica presso a poco intorno ai  $360^{\circ}$ . Ho voluto perciò procedere ad una valutazione delle aree per forze magnetizzanti di 10070, 14210 e 17775, servendomi delle figure e col controllo dei dati numerici riportati nelle tabelle alle pagine 177-186 della memoria per quelle serie che sono riportate con maggiori dettagli, tenendo anche conto

(1) V. W. DEL REGNO, « Rend. Acc. dei Lincei », feb. 1925.

della correzione per il campo magnetizzante dovuto alla forma sferica del campione.

Si ottennero così i valori registrati nella seguente tabella, e, in base ad essi vennero costruiti i diagrammi per i tre valori del campo avanti indicati e si trovò, come è facile constatare, che effettivamente fra  $361^{\circ}$  e  $362^{\circ}$  si raggiunge il massimo per il lavoro  $\int_0^{\sigma} H d\sigma$  necessario alla magnetizzazione di un grammo di nichel in corrispondenza a ciascuno dei tre campi segnati.

| <i>t</i> | LAVORI IN ERGON  |                  |                  |
|----------|------------------|------------------|------------------|
|          | <i>H</i> = 10070 | <i>H</i> = 14210 | <i>H</i> = 17775 |
| 20°,0    | 3607             | 4700             | 5660             |
| 277,5    | 5100             | 7280             | 10640            |
| 331,8    | 8110             | 14300            | 21180            |
| 339,4    | 9803             | 17330            | 25650            |
| 346,9    | 16490            | 27420            | 37660            |
| 350,7    | 20370            | 33480            | 46170            |
| 352,5    | 22780            | 37350            | 51750            |
| 354,4    | 27810            | 43980            | 59260            |
| 356,3    | 31480            | 49200            | 66320            |
| 358,1    | 34780            | 54330            | 72250            |
| 360,0    | 40480            | 62250            | 81450            |
| 361,8    | 40750            | 63880            | 84470            |
| 365,4    | 35300            | 59580            | 82460            |
| 369,1    | 30160            | 53650            | 76530            |
| 372,8    | 26150            | 47880            | 69510            |
| 376,5    | 22220            | 41400            | 61590            |
| 380,1    | 18880            | 34830            | 52610            |
| 387,5    | 13090            | 26650            | 39760            |
| 394,8    | 10070            | 20600            | 32970            |
| 405,7    | 7550             | 15630            | 24620            |
| 423,6    | 5456             | 10894            | 17070            |

Ma vi ha di più, le curve riportate nella fig. 1 hanno lo stesso andamento di quelle ottenute, per i medesimi valori dell'intensità del campo, da Weiss e Forrer in ordine alla legge di variazione di temperatura nel processo che si compie estraendo dal campo la sferetta di nichel, già sottoposta all'induzione, assieme alla piccola stufa elettrica destinata alla produzione delle temperature costanti nelle singole esperienze. Si tratta in questo secondo caso di un effetto



per cui sono in giuoco quantità di energia assai più grandi di quelle che corrisponderebbero ai lavori di magnetizzazione della precedente tabella, poichè in una massa di nichel di 1<sup>gr</sup>,32 e di calore specifico 0,13, in misura grossolana, si

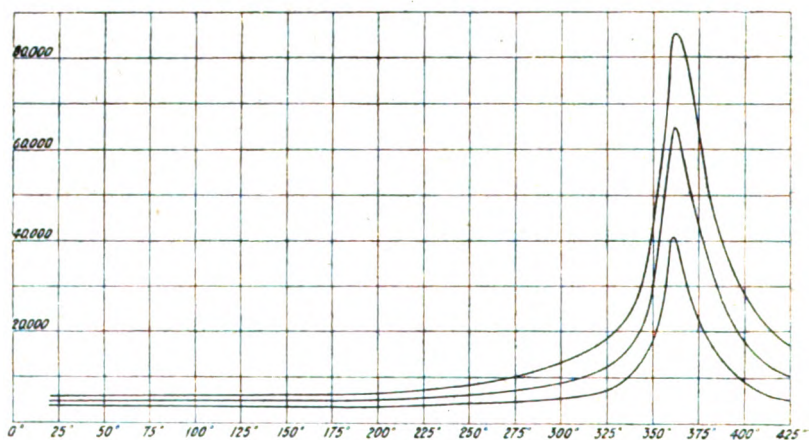


Fig. 1

trovarono, ad es. per l'estrazione da un campo di 17775 gauss, decrementi di temperatura che vanno da qualche centesimo di grado (a 20°) ad un massimo di 1°,25 (a circa 358°) per poi ridursi nuovamente a pochi centesimi di grado (per valori di  $t$  alquanto superiori al *punto di Curie*); quindi non può dirsi che si abbiano nei due casi manifestazioni di natura diversa per un unico processo di trasformazione; ma d'altra parte la somiglianza dei diagrammi nei due casi indurrebbe ad ammettere un legame fra il fenomeno magnetocalorico studiato dalla Scuola del Weiss ed il corrispondente lavoro di magnetizzazione dedotto mediante i dati forniti dalle tabelle stesse relative alle esperienze che diedero a Weiss e Forrer i valori di  $\mathcal{M}$ . Sebbene le difficoltà e complicazioni del processo che servì a valutare l'effetto magnetocalorico nella memoria citata diano luogo a pensare a possibili incertezze di natura sistematica nella misura delle  $\mathcal{M}$  che servirono poi ai due AA. a ricavare per via di speciali ipotesi il *punto di Curie*, non credo opportuna una discus-

sione sul metodo più attendibile per individuare in modo netto il passaggio alle proprietà paramagnetiche del nichel, avuto anche riguardo al fatto che il divario rispetto ad altri metodi si riduce a due o tre gradi e non è escluso che esso sia dovuto ad impurezze dei campioni adoperati dai diversi sperimentatori. Quello che più importa rilevare è che alla temperatura limite dello stato ferromagnetico del nichel si può pervenire direttamente in base ai risultati diretti delle esperienze sulla legge di magnetizzazione a temperature fisse riferendosi al lavoro di magnetizzazione, vale a dire ad una grandezza che rispecchia il carattere ereditario particolare dei fenomeni magnetici in conformità delle considerazioni da me svolte sulla natura degli effetti magneto-elastici, e che la somiglianza di andamento fra le leggi di variazione termica di tale lavoro e dell'effetto magneto-calorico potrà dare utili elementi di giudizio sulla natura reale di quest'ultimo, che si vorrebbe attribuire all'intervento del *campo molecolare*.

Intorno a siffatto campo molto si è discusso e non si è trovata difficoltà ad introdurre le ipotesi più azzardate, fino al punto di ammettere che esso sia *une forme de langage empruntée au magnétisme pour exprimer numériquement des forces sur la nature desquelles on ne fait aucune hypothèse* <sup>(1)</sup>, o di supporre addirittura che sia di natura elettrostatica per la presenza di un dipolo ugualmente diretto, attesa l'impossibilità di trovare un campo molecolare magnetico prodotto dalle calamite elementari in base alle leggi ordinarie del magnetismo <sup>(2)</sup>. Si arriverebbe dunque, in questo stato d'indeterminazione, a concepire che possano addizionarsi due campi di natura diversa, senza pensare che qui non si tratta di forze ma di campi magnetici, ossia di rapporti tra forze e quantità di magnetismo, onde è da escludere la somma di valori numerici di grandezze eterogenee.

Parmi dunque che resti sempre aperta la questione,

---

<sup>(1)</sup> V. P. WEISS et G. FOËX, *Le Magnétisme*, pag. 59.

<sup>(2)</sup> V. Ibid., pag. 168.

almeno dal punto di vista formale, del valore eccessivamente elevato (di  $6,4 \times 10^6$  gauss) che risulterebbe, secondo la teoria di Weiss, per il campo molecolare alla temperatura ordinaria, e perciò non credo superfluo notare che il *campo molecolare*, per ordine di grandezza e per andamento generale risulterebbe individuato nel caso del nichel dal punto d'incontro del tratto rettilineo delle isoterme coll'asse delle  $H$  prolungato dalla parte delle  $H$  negative <sup>(1)</sup>, ossia apparirebbe rispondente ad una legge di variazione di  $\sigma$  espressa nel tratto rettilineo del diagramma dalla relazione  $\sigma = \chi(H_m + H)$ , essendo  $H_m$  lo spostamento dell'origine degli assi relativo alle singole temperature.

Ad ogni modo rimane assodata la convenienza di usufruire del prezioso corredo di risultati sperimentali ottenuti da Weiss e Forrer nello studio delle isoterme magnetiche del nichel sottoposto ad induzione per mostrare come la legge di variazione termica del lavoro necessario alla magnetizzazione fino a determinata intensità del campo offra anche un particolare interesse nel senso di mettere in rilievo, a parte l'ordine di grandezza, una certa uniformità di andamento, qualunque sia l'intervallo di forza magnetica a cui si estende il lavoro, e la coincidenza dei valori della temperatura per cui si raggiunge il massimo di  $\int_0^\sigma H d\sigma$ , in modo più o meno graduale secondo attesta la figura riportata.

Siffatta deduzione si riferisce al computo del lavoro di magnetizzazione nelle grandi linee, giacchè sfuggono all'esame esposto in questa comunicazione le quantità di energia che entrano in giuoco nelle fasi in cui più accentuati sono gli effetti di orientamento degli atomi per azione del campo esterno, avendosi in corrispondenza linee rappresentatrici addossate quasi all'asse delle ordinate a causa della scala

---

<sup>(1)</sup> Risulterebbe per  $t = 20$  un punto d'incontro dalla parte delle  $H$  negative cui corrisponderebbe un campo di circa  $4 \times 10^6$  gauss. Il valore andrebbe gradatamente diminuendo e per temperature un poco superiori al punto di Curie si annullerebbe.

necessariamente ridotta delle  $H$ , ed essendo perciò tali quantità di energia trascurabili rispetto a quelle che si riferiscono ai grandi intervalli di forza magnetizzante, nei quali lo studio di Weiss e Forrer è particolarmente appropriato a mettere in luce la notevole influenza della temperatura sulla legge di magnetizzazione.



# Zur Physik submikroskopischer Materie

(MECHANISCHE, MAGNETISCHE, UND ELEKTRISCHE KRÄFTE  
AUF KLEINE KUGELN)

VON

F. Ehrenhaft – Wien

1. Volta, den zu ehren wir zusammengekommen sind, hat im Jahre 1782 in den *Philosophical Transactions* über eine Methode berichtet, kleinste Elektrizitätsmengen fühlbar zu machen. Er hat zu diesem Behufe das erfunden, was wir heute einen *Kondensator* nennen. Auch ich will heute über Arbeiten berichten, die sich mit demselben Problem befassen, die mit Hilfe eines sehr kleinen horizontal aufgestellten Kondensators kleinste einzelne Elektrizitätsmengen fühlbar machen. Wir arbeiten also nur an einem Problem, das der grosse Physiker schon vor  $1\frac{1}{2}$  Jahrhunderten vorausgeahnt hat. Solche kleine Elektrizitätsmengen sitzen auf sehr kleinen Materieteilchen, die wir durch Zerstäubung, Verdampfung fester Materie oder durch Zerreißung von Flüssigkeiten erzeugen, von der Seite mit konzentriertem Licht beleuchten und von vorne in der Kammer zwischen den Platten des Kondensators, also im Dunkelfelde mit dem Mikroskop beobachten. Wir sehen diese Teilchen sich unter dem Einfluss der Schwerkraft, elektrischer und magnetischer Kräfte im Gase als reibendem Medium bewegen.

2. Zunächst müssen wir feststellen, dass wir im Kondensator tatsächlich Ag-oder Se-Teilchen vor uns haben, wenn wir Silber im Lichtbogen zerstäuben bzw. Selen aus einer Eprouvette verdampfen. Um dies zu erreichen, modifizieren wir den Volta'schen Kondensator und kombinieren ihn mit einem Mikromagneten. Wir stellen die obere Platte

desselben aus weichem Eisen her, die untere Platte besteht aus einer Spitze aus demselben Material, die wir mit einem Messingmantel umgeben, so dass die beiden Flächen die zwei gleichen parallelen Platten eines Kondensators bilden (fig. 1).

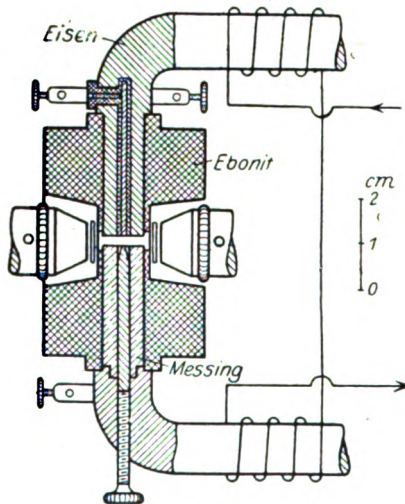


Fig. 1

Bringen wir nun ein Teilchen beliebiger Form vom Volumen  $V$  und von der Dichte  $\sigma$  in das inhomogene Magnetfeld, das wir dadurch erzeugen, dass wir die Eisenteile der oben beschriebenen Kondensatorplatten zu Polen eines Elektromagneten machen, so gelingt es durch die magnetischen Kräfte den Probekörper auszuschweben, wenn

$$V\sigma g = kVH \frac{\partial H}{\partial x}$$

wird. Hat man das magnetische Feld mit einer Eichsubstanz bekannter magnetischer Eigenschaften (etwa mit einer  $FeCl_3$ -Lösung bekannter Konzentration) geeicht, so gelingt es aus der gemessenen Bewegung des Teilchens das Verhältnis  $\frac{k}{\sigma}$ , die Massensuszeptibilität zu bestimmen. Denn für den Gleichgewichtszustand gilt z. B.

$$\frac{k}{\sigma} = -\frac{g}{H} \frac{\partial H}{\partial x}.$$

Solches führten wir am  $Ag$  und  $Se$  aus und erhielten für die  $\frac{k}{\sigma}$  die in der folgenden Tabelle I. angeführten Werte. Die tatsächlichen Messungen wurden mit Probekörpern

im Zustande der Bewegung ausgeführt. In der 1. und 2. Kolonne der Tabelle 1 sind die gemessenen Quotienten  $\frac{v_m}{v_f}$  für die betreffende Substanz und für Eisenchlorid immer an derselben Stelle im Mikromagneten gemessen angegeben ( $v_m$  die Geschwindigkeit unter Einfluss Magnet und Schwere,  $v_f$  die Fallgeschwindigkeit im Schwerfeld).

TABELLE 1.

|        | $(v_m/v_f) \text{ Ag}$ | $(v_m/v_f) \text{ FeCl}_3$ | $(kv/\sigma) \cdot 10^6$ |
|--------|------------------------|----------------------------|--------------------------|
| Silber | 0,723                  | 2,519                      | — 0,20                   |
|        | 0,907                  | 1,966                      | — 0,22                   |
|        | 0,910                  | 1,966                      | — 0,21                   |
|        | 0,697                  | 2,519                      | — 0,22                   |
|        | 0,615                  | 3,392                      | — 0,18                   |
|        | 0,566                  | 3,392                      | — 0,20                   |
| Mittel |                        |                            | — 0,20                   |
|        | $(v_m/v_f) \text{ Se}$ | $(v_m/v_f) \text{ FeCl}_3$ | $(kv/\sigma) \cdot 10^6$ |
| Selen  | 0,807                  | 2,752                      | — 0,12                   |
|        | 0,913                  | 1,669                      | — 0,14                   |
|        | 0,835                  | 2,752                      | — 0,10                   |
|        | 0,579                  | 4,980                      | — 0,12                   |
| Mittel |                        |                            | — 0,12                   |

Die Massensuszeptibilität des *Ag* beträgt  $-0,19$  bis  $-0,22, 10^{-6}$  des *Se*  $-0,117, 10^{-6}$ . Wir wissen also, dass es sich tatsächlich um *Se*- und *Ag*-Teilchen handelt. Die magnetische Analyse des einzelnen submikroskopischen Probekörpers ist also gelungen.

Die Grösse  $\frac{k}{\sigma}$ , die Massensuszeptibilität ist eine sogenannte Atomkonstante. Diese stimmt bei den submikroskopischen Materieteilchen mit der Massensuszeptibilität des molaren Materiales überein. Dies heisst aber nur, dass die chemische Konstitution der submikroskopischen Körper dieselbe wie die des molaren Materiales ist. Sie sagt aber nichts über die Form dieser Probekörper aus.



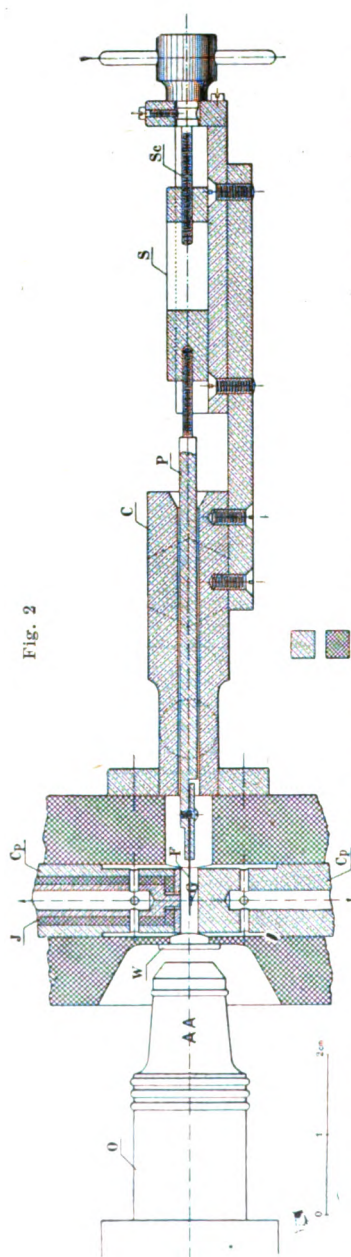


Fig. 2

3. Diese könnten beliebige Form habe, es könnten auch mehrere Teilchen beliebiger Form zusammenhaften. Allerdings müßte sich dies, falls sie nicht allseits symmetrisch sind, durch ein Flimmern in der Fallbewegung und durch andere bekannte optische Phänomene verraten. Den besten Aufschluss über die Gestalt erhalten wir auch hier wieder durch den direkten Versuch. Nachdem wir den Probekörper im Dunkelfeldbilde mit Objektiven genügenden Bildabstandes und deshalb nur kleiner Apertur der physikalischen Beobachtung unterzogen hatten, um durch diese den für die freie Bewegung in Gasen nötigen Abstand zu gewährleisten, wollen wir den Probekörper auf ein Quarzplättchen niederschlagen. Hierzu wird in den in der Fig. 2 skizzierten Kondensator durch einen seitlichen Einsatz ein Stift mittels einer Mikrometerschraube eingeschoben. Vorne am Stifte befindet sich ein Metallblättchen, das in der Mitte ein kleines Loch trägt. Unter diesen wird ein kleines Quarzblättchen angeklebt. Nach den üblichen Geschwindigkeitsmessungen wird der elektrisch geladene Probekörper mittels der unterteilten oberen Platte, deren Mitte auf ein anderes elektrisches

Potential gebracht werden kann, zentrisch oberhalb des erwähnten Loches gebracht und sodann auf das Quarzplättchen heruntergezogen. Sodann kann er mit Objektiven höchster Apertur und zur Erreichung höchster Auflösung mit ultraviolettem Licht mikrophotographiert werden. «Derartige Gegenstände werden durch das Mikroskop immer sichtbar gemacht, selbst wenn ihre Durchmesser hinter dem zehnten Teil der Wellenlänge zurückbleiben sollten. Durchmesser und Gestalt der Bilder werden, sobald die Grösse des Objekts unter ein ansehnliches Vielfaches der Wellenlänge hinabgeht, nicht vollständig durch Durchmesser und Gestalt des letzteren bestimmt, sondern hängen von der numerischen Apertur und der Wellenlänge ab » <sup>(1)</sup>.

Denn die Distanz zweier Punkte, die mit dem Mikroskop von der Apertur  $A$  und der wirksamen Wellenlänge  $\lambda$  im äussersten Falle noch wahrgenommen werden kann beträgt bekanntlich  $\frac{\lambda}{2A}$ . «Solche ganz oder nahezu isodiametrische Körperchen erscheinen immer als nahezu kreisförmige Scheibchen von einem Durchmesser  $\frac{\lambda}{2A}$ , sobald ihr wirklicher Durchmesser nach jeder Richtung erheblich kleiner als diese Grösse ist » <sup>(2)</sup>. Nimmt man also ein Quarzmonochromatobjektiv nach Rohr-Köhler mit der Apertur 1,25 und verwendet die Cadmium  $C$  Linie von der Wellenlänge  $275 \mu\mu$ , so kann man noch die Distanz  $1,1 \cdot 10^{-5}$  cm. auflösen.

Bisher und auch im folgenden werden nur Kugeln mit Durchmessern über  $1,6 \cdot 10^{-5}$  cm. behandelt, sodass deren Lineardimensionen nach allen Richtungen richtig wiedergegeben sind. Zur Probe zeige ich in nachfolgenden Bildern die Niederschläge von Selenkugeln, Quecksilberkugeln, die den nichtkugelförmigen Fetzen von Schwefelantimon gegenübergestellt werden. Bild I.

<sup>(1)</sup> DIPPEL – *Handbuch der allgem. Mikroskopie*. 2 Aufl. 1892, s. 317.

<sup>(2)</sup> DIPPEL – L. c.

Ferner seien dieselben *Hg* Kugeln gezeigt die in 10 um je  $5 \cdot 10^{-5}$  cm. höher liegenden Einstellebenen mikrophotographiert wurden. Nur bei schärfster Einstellung bekommt man richtige Abbildung. Bild II.

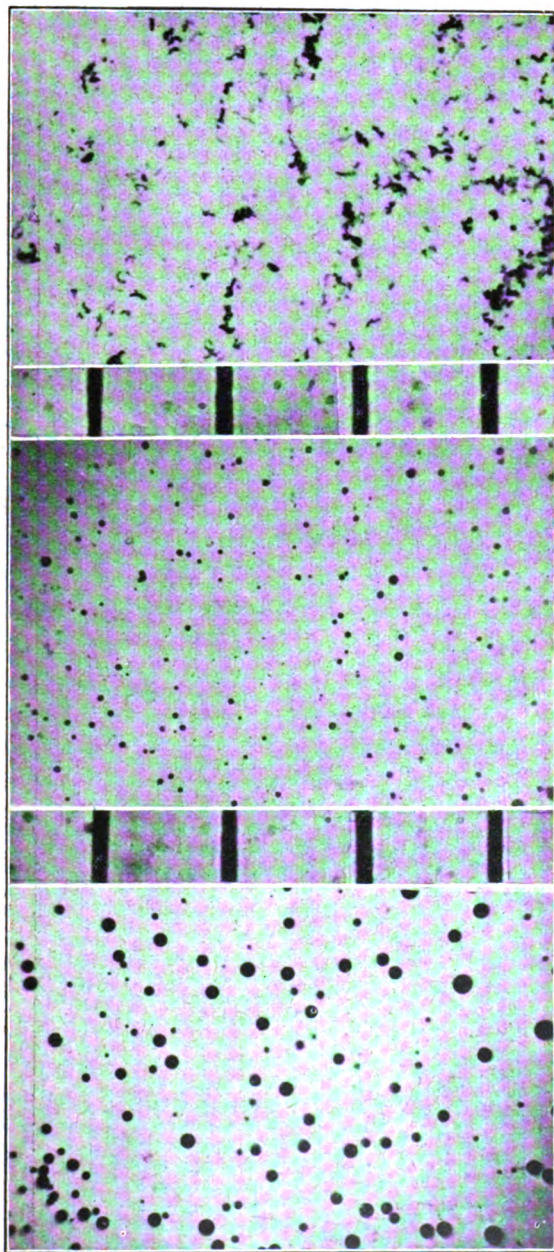
Zur Illustration der äussersten Auflösung sei noch ein Bild der Kieselalge *Amphipleura pellucida* wiedergegeben, bei welcher die Originaldistanz zweier Längsstreifen nur  $2 \cdot 10^{-5}$  cm. beträgt. Bild III.

Die mikroskopische Abbildung gibt Aufschluss über die Form der Probekörper. Ueber die Oberfläche der einzelnen Teilchen dieser Grösse verrät sie aber nichts. Die Probekörper könnten an der Oberfläche glatt oder rauh sein. Um dies zu entscheiden, wenden wir uns noch feineren Methoden zu.

4. Um darüber etwas zu erfahren, verwenden wir wieder eine Modifikation des angegebenen Kondensators, die es erlaubt, das Gas um einen im Gesichtsfeld befindlichen Probekörper symmetrisch weg zu pumpen, so dass keine Strömungen entstehen, das Teilchen an derselben Stelle bleibt und somit seine Fall- und Steiggeschwindigkeiten bei verschiedenen Gasdrucken gemessen werden können. Wir erhalten so für denselben mit der Elektrizitäts Menge  $e$  geladenen Probekörper die Geschwindigkeit  $v_f$  als Funktion des Gasdruckes, der umgekehrt proportional der mittleren freien Weglänge des umgebenden Gases ist oder die von eventuellen kleinen Strömungen unabhängige Summe der Fallgeschwindigkeit im Schwerfeld  $v_f$  und der Steiggeschwindigkeit  $v_e$  im elektrischen Felde des Kondensators von der Stärke  $u = \frac{v_e + v_f}{C} = eB$ . Für verschieden grosse Probekörper bekommen wir so eine Kurvenschar, wie sie z. B. in folgenden Figuren 3, 4 u. 5 für Oeltröpfchen, *Se* und *Ag* veranschaulicht wird.

Die Geschwindigkeit solcher kleiner Teilchen im Gase ist der wirkenden Kraft proportional. Als Proportionalitätsfaktor tritt die Geschwindigkeit pro Krafteinheit, die

Bild I



Schwefelantimon zerspract

Selen

Quecksilbertröpfchen



Bild II

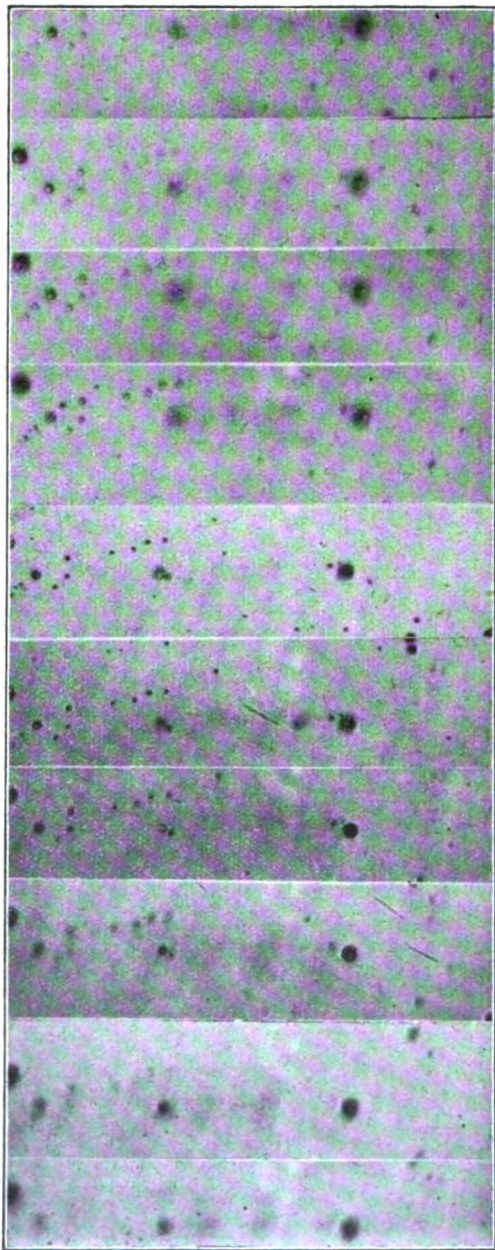
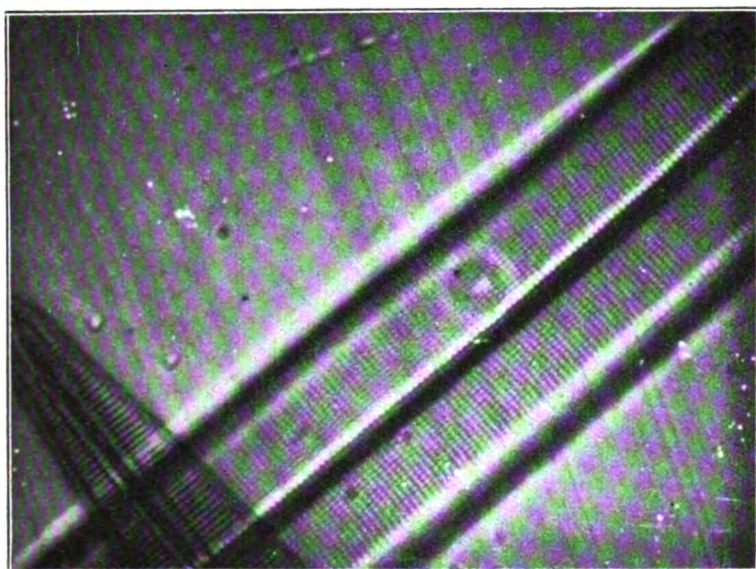
*Optische Serienschritte von Quecksilber von rechts nach links um jeweils 5.10<sup>-5</sup> cm gehoben.*

Bild III

*Amphipleura pellucida.*

sogenannte Beweglichkeit  $B$  ein. Für kugelförmige Teilchen vom Radius  $a$  gilt nach der Theorie die Beziehung

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a} \left( 1 + A \frac{l}{a} \right) \quad , \quad \text{wenn } \frac{l}{a} \ll 1 \quad , \quad A \sim 0,85$$

$$B = \frac{A' l}{6\pi\mu a^2} \quad , \quad \text{wenn } \frac{l}{a} > 1 \quad , \quad A' \sim 1,2$$

hierin bedeutet  $\mu$  den Coefficienten der inneren Reibung des Gases,  $Al$  die sogenannte Gleitung der Kugel im Gase,  $A'$  den sogenannten molekularen Widerstand.

Das strenge theoretische Widerstandsgesetz muss diese beiden Formeln als Grenzfälle enthalten. Die einfachste Form, welche das leistet und die mit der Erfahrung, wie wir sehen werden, gut übereinstimmt, ist

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a} \left\{ 1 + \frac{l}{a} \left( A + D e^{-\frac{a}{l}} \right) \right\}.$$

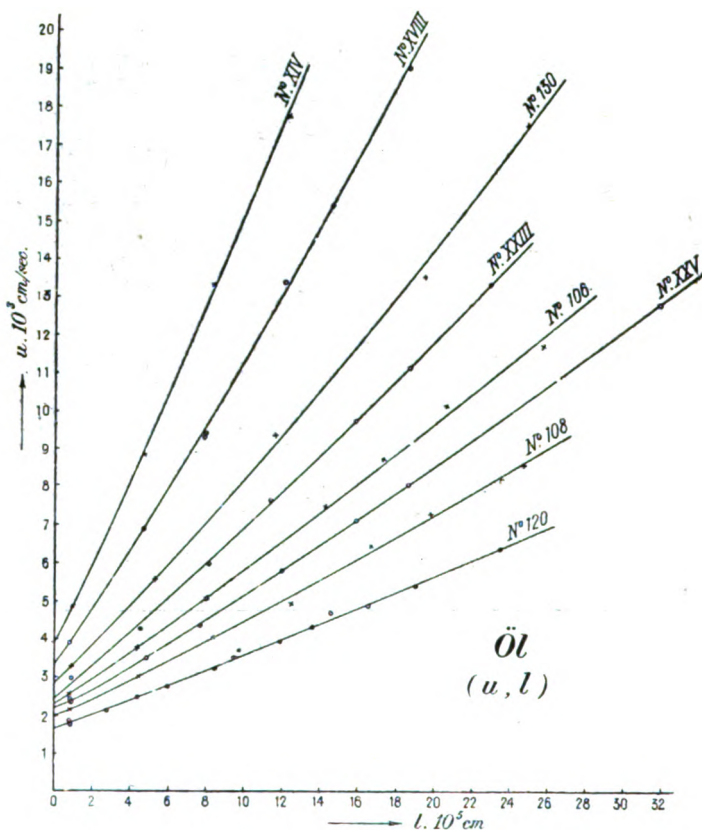


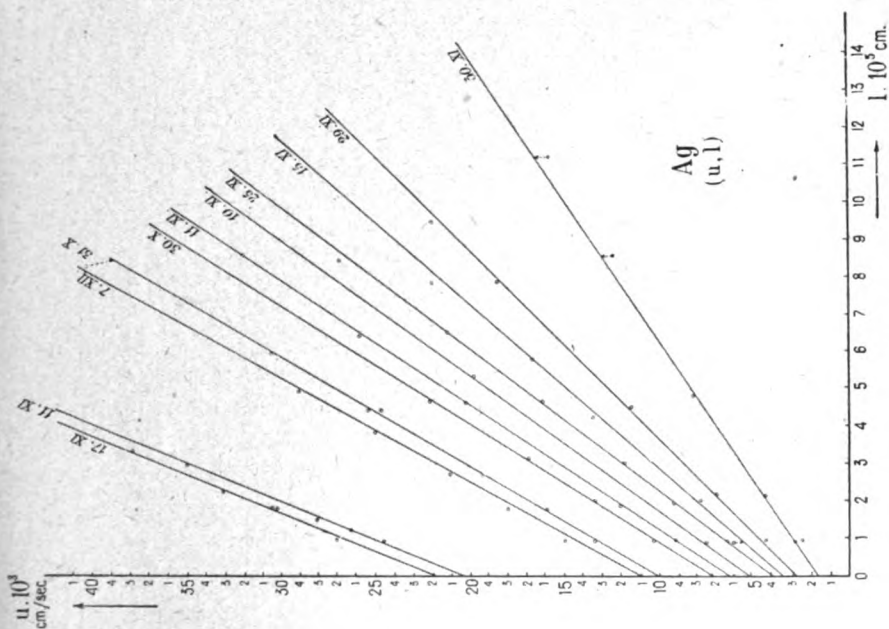
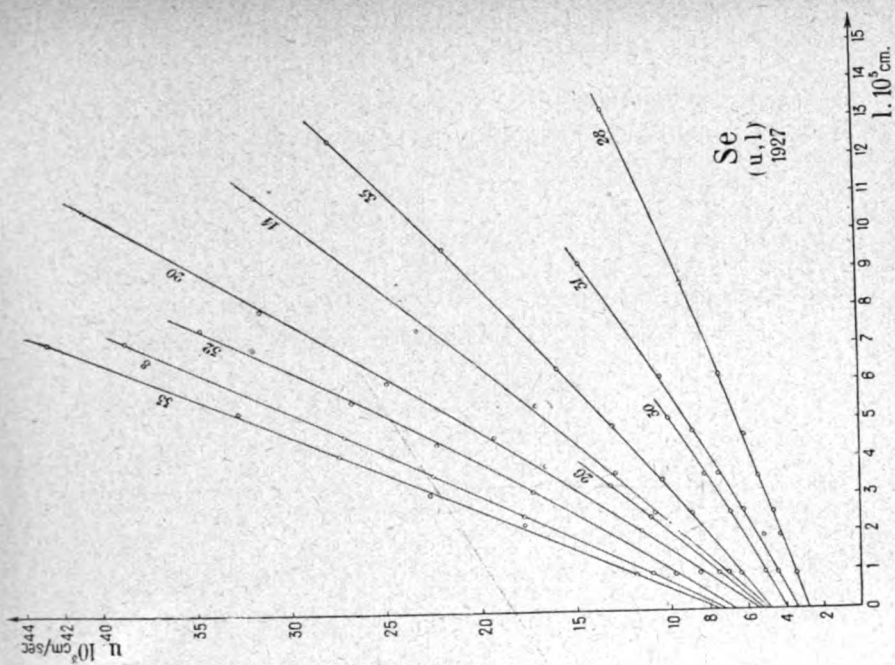
Fig. 3

Hier nehmen die konstanten  $A$  und  $D$  für die oben erwähnten Grenzfälle die Bedeutung der Konstanten  $A$  bzw.  $A'$  an.

Nun zu den empirischen Daten. Indem wir  $u$  wie oben schon geschildert wurde, als Funktion von  $l$  bestimmen, erhalten wir für jeden Probekörper eine Kurve, wie sie z. B. für einen Goldprobekörper in Fig. 6 dargestellt ist.

Sie sehen aus dem Diagramm, dass die Kurve fast linear verläuft. Wir können also schon eine gute Näherung erwarten, indem wir setzen:

$$u = \alpha + \beta l$$





Für den Achsenabschnitt  $\alpha$  und für die Neigung  $\beta$  der Geraden bekommen wir unter Berücksichtigung der linearen

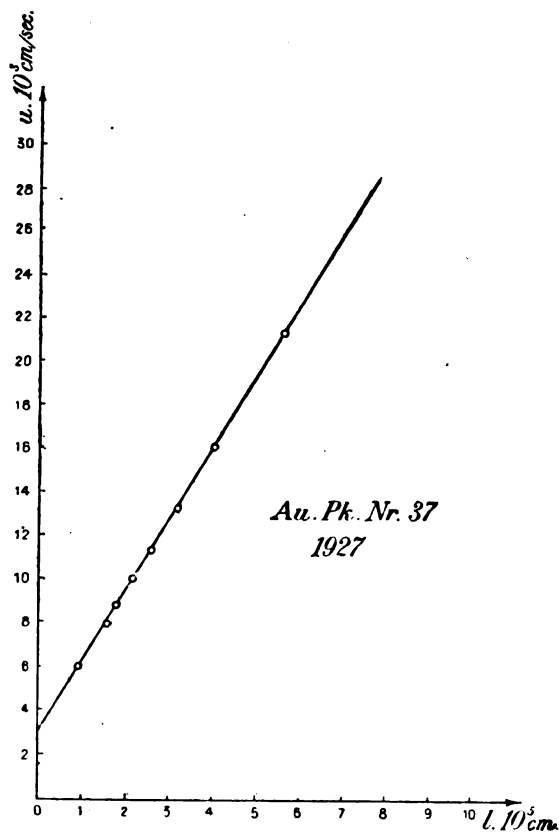


Fig. 6

Form für die Beweglichkeit und der angreifenden Kräfte  
die Ausdrücke:

$$\alpha = \frac{2g\sigma}{9\mu C^*} a^3$$

$$\beta = \frac{2g\sigma}{9\mu C^*} aA$$

worin  $C^*$  die Schwebespannung, d. h. die Spannung die der Schwerkraft das Gleichgewicht hält

$$C^* = \frac{v_f}{u} = \frac{v_f}{v_f + v_e} \cdot C$$

bedeutet.

Daraus ergeben sich als unmittelbar aus den Messungsergebnissen herleitbare Ausdrücke

$$A^2\sigma = \frac{9}{2} \frac{\mu C^*}{2g} \cdot \frac{\beta^2}{\alpha}$$

$$\frac{e}{A} = 6\pi\mu \frac{\alpha^2}{\beta}$$

In der Tabelle N. 2 sind die gemessenen  $A^2\sigma$  und  $\frac{e}{A}$  für eine Reihe von Selen-Teilchen, welche hintereinander gemessen wurden, aufgetragen.

Wir sehen, dass die  $A^2\sigma$  um einen Mittelwert schwanken, die  $\frac{e}{A}$  dagegen alle möglichen Werte annehmen. Sollte

TABELLE 2.

| Pk. Nr. | $A^2\sigma$ | $\pm m_{A^2\sigma} \%$ | $e/A \cdot 10^{10}$ | $\pm m_{e/A} \%$ | $n$ |
|---------|-------------|------------------------|---------------------|------------------|-----|
| 1.      | 4,338       | 9,66                   | 1,479               | 13,94            | 4   |
| 3.      | 4,710       | 12,64                  | 1,773               | 24,80            | 5   |
| 8.      | 3,903       | 2,10                   | 3,669               | 3,01             | 6   |
| 9.      | 3,390       | 7,95                   | 1,920               | 12,27            | 4   |
| 14.     | 3,645       | 10,23                  | 2,629               | 17,30            | 6   |
| 15.     | 3,980       | 8,23                   | 2,531               | 13,02            | 7   |
| 20;     | 4,518       | 11,54                  | 2,202               | 20,14            | 6   |
| 22;     | 4,655       | 6,95                   | 2,703               | 11,64            | 8   |
| 24.     | 5,849       | 7,68                   | 2,874               | 12,16            | 6   |
| 28.     | 3,498       | 4,50                   | 2,740               | 6,43             | 8   |
| 29.     | 4,686       | 6,46                   | 2,621               | 9,83             | 6   |
| 30.     | 4,570       | 5,07                   | 4,130               | 5,11             | 4   |
| 31.     | 4,168       | 7,79                   | 2,338               | 11,40            | 6   |
| 32.     | 4,614       | 6,25                   | 3,254               | 9,16             | 6   |
| 33.     | 5,550       | 7,08                   | 3,550               | 10,71            | 6   |
| 35.     | 4,229       | 5,08                   | 3,364               | 7,62             | 8   |
| 36.     | 3,625       | 5,00                   | 3,820               | 4,52             | 3   |
|         |             | 7,30                   |                     | 11,35            |     |

die Ladung  $e$  konstant sein, so müsste man, wenn man die theoretischen Grenzen für die Konstante  $A$  berücksichtigt, für  $\frac{e}{A}$  Werte erwarten, die zwischen 4,1 und  $5,5 \cdot 10^{-10}$  liegen.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, liegen unsere Werte unterhalb der theoretischen Grenze bis  $1,5 \cdot 10^{-10}$  e. st. E. Wenn schon aus diesem Umstande die Annahme konstanter  $e$  in der Höhe des Elektrons nicht plausibel ist, so verstärken sich die Argumente durch Nachfolgendes:

Betrachtet man die  $A^2\sigma$ , so sieht man, dass diese zwischen 3,4 und 5,8 liegen, also sämtlich innerhalb der theoretischen Grenzen 3,0 und 5,9, die durch das theoretisch mögliche Intervall von  $A$  (0,85 bis circa 1,2) gegeben ist.

Noch schärfer tritt diese Tatsache hervor, wenn man die Ergebnisse an verschiedenen Materialien betrachtet. Es wurden zu diesem Behufe insgesamt 140 Probekörper verschiedener Dichte, Tröpfchen von Oel, von Thouletscher Lösung, von Rohrbach scher Lösung, Probekörper von  $Se$ ,  $Ag$  und  $Au$  untersucht. Dasselbe, was wir am  $Se$  gefunden haben, ergibt sich auch bei den Übrigen angeführten Substanzen. Die  $A^2\sigma$  weisen Werte auf, die sich ergeben würden, wenn man die theoretischen Grenzen der Konstanten  $A$  heranzieht.

Da man nicht annehmen kann, dass sowohl die Dichten  $\sigma$  wie die Konstanten  $A$  schwanken und sich jedesmal so kompensieren, dass die  $A^2\sigma$  normal werden, ist es allein berechtigt, sowohl die  $\sigma$  wie die  $A$  innerhalb der Fehlergrenzen als normal zu betrachten.

Diese Tatsache lässt sich zusammenfassend darstellen, wenn man  $\sigma$  als Abszisse, die  $A^2\sigma$  als Ordinate darstellt (Fig. 7).

In Tabelle 3 sind alle Resultate zusammengestellt.

Obwohl die Radien von 0,8 bis  $11,5 \cdot 10^{-5}$  cm. variieren, ergeben sich, wenn man im Ausdruck  $A^2\sigma$  die jeweiligen Dichten des molaren Materials einsetzt, Konstanten  $A$  die von 0,93 bis 1,07 die also in einem verhältnismässig sehr engen Intervall schwanken. Ganz ebenso wie im Falle von

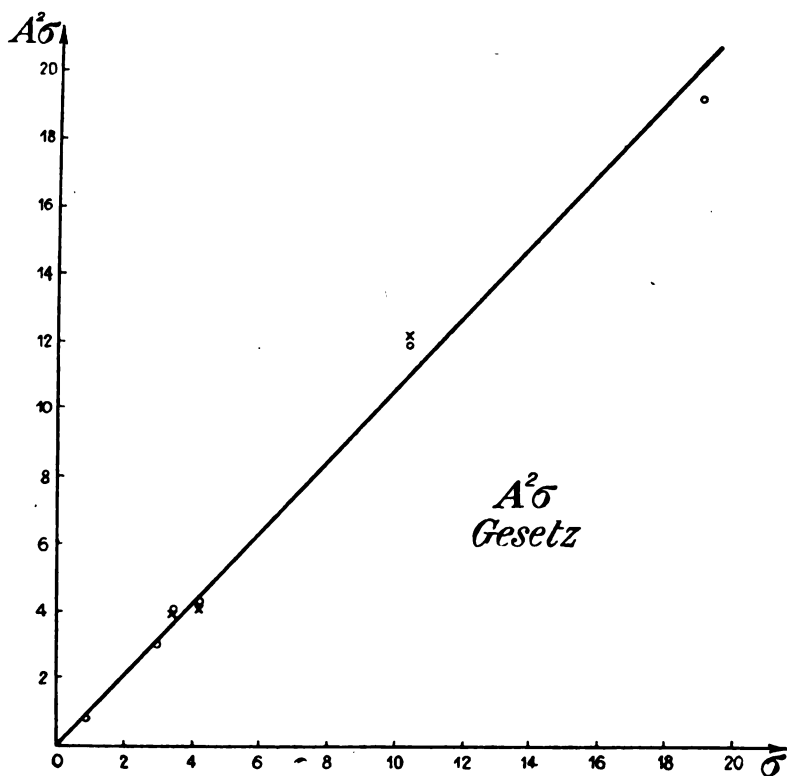


Fig. 7

TABELLE 3.

| Substanz         | $\sigma$<br>Dichte | $A^2\sigma$ | $A$  | Radienintervall<br>10 <sup>6</sup> cm. | e. 10 <sup>10</sup><br>e. st. E | Anzahl<br>der<br>P. K. |
|------------------|--------------------|-------------|------|----------------------------------------|---------------------------------|------------------------|
| Oel              | 0,93               | 0,82        | 0,93 | 3,59–11,52                             | 4,67                            | 21                     |
| Thoulet's Lösung | 3,01               | 3,04        | 1,00 | 1,96–4,21                              | 3,75                            | 7                      |
| Rohrbach Lösung  | 3,50               | 3,90        | 1,05 | 1,13–3,25                              | 3,26                            | 17                     |
| SeI              | 4,26               | 4,35        | 1,01 | 1,30–3,72                              | 2,80                            | 26                     |
| SeII             | 4,26               | 3,89        | 0,95 | 3,19–5,55                              | 2,56                            | 5                      |
| SeIII            | 4,26               | 4,02        | 0,97 | 1,08–3,34                              | 1,49                            | 17                     |
| Ag               | 10,5               | 12,15       | 1,07 | 1,12–4,08                              | 1,13                            | 21                     |
| Au               | 19,18              | 19,19       | 1,00 | 0,83–1,80                              | 1,04                            | 24                     |

*Se* liegen mit Ausnahme von *Oel* <sup>(1)</sup> die  $\frac{e}{A}$  unterhalb der theoretisch zu erwartenden Grenze und zwar ergibt sich die Tatsache, dass mit steigender Dichte und mit abnehmendem Radius (es liegt in der Messtechnik begründet, dass von den Substanzen hoher Dichte vornehmlich kleinere Teilchen zur Beobachtung gelangen) die jeweils kleinsten beobachteten Werte von  $\frac{e}{A}$  immer kleiner werden. Bedenkt man, dass  $A^{2\sigma}$  für Gold 19,2 ist und der kleinste beobachtete Wert von  $\frac{e}{A} = 1.10^{-10}$  e. st. *E.*, so überzeugt man sich leicht, dass die Annahme einer 4-5 mal grösseren Konstante *A* unmöglich ist. Es bleibt für uns somit der einzig plausible Schluss dass die Ladung, welche zu dem Werte  $\frac{e}{A} = 1.10^{-10}$  e. st. *E* Anlass gibt, kleiner ist, als das Elementarquantum.

5. Bisher haben wir auf Grund des linearen Gesetzes den Ausgleich durchgeführt. Um nun zu sehen, wie weit sich unsere Werte ändern, wenn wir auch die eventuell vorhandene Krümmung im u-l Diagramm berücksichtigen wollen, so haben wir statt des linearen das exponentielle Gesetz zugrunde zu legen (da wir ja nur nach einem theoretisch fundierten Gesetz ausgleichen dürfen). Diese Formel enthält mehr Konstanten, über die wir verfügen können. Deshalb können nur Messungen verwendet werden, bei denen der Probekörper bei mindestens 8 verschiedenen Gasdrucken beobachtet wurde. In allen anderen Fällen lässt sich nicht jene Genauigkeit erzielen, die zur Feststellung der Krümmung notwendig ist. Die nächste Tabelle zeigt das Resultat der Rechnung an 2 *Se*-Teilchen (Tabelle 4).

Man sieht daraus, dass die Konstante *A* in diesem Gesetz kleiner wird und dass  $A + D$  ungefähr den Wert erreicht,

---

<sup>(1)</sup> Es ist wegen der geringen Dichte und daher kleinen Fallgeschwindigkeit sowie wegen der Durchsichtigkeit der Oeltröpfchen nicht möglich gewesen, Tröpfchen vom Radius unter  $4.10^{-5}$  cm. zu messen.

TABELLE 4.

| Pk. Nr. | A     | D     | C    | a. $10^5$ cm. | e. $10^{10}$ |
|---------|-------|-------|------|---------------|--------------|
| 28.     | 0,860 | 0,127 | 3,58 | 3,02          | 2,72         |
| 35.     | 0,776 | 0,220 | 2,38 | 2,49          | 4,04         |

| Pk. Nr. | $\pm$ | $\pm$ | $\pm$ | $\pm$ | $\pm$ |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 28.     | 0,140 | 0,085 | 1,15  | 0,08  | 0,21  |
| 35.     | 0,133 | 0,073 | 0,89  | 0,07  | 0,35  |

den die Konstante des linearen Ausgleichs ergibt. Die Ladungen werden um ca 10-15 % grösser als nach dem linearen Ausgleich. Dadurch rücken zwar die grösseren Ladungen, die in der Nähe von  $4 \cdot 10^{-10}$  e. st. *E.* liegen, näher an den Elektronenwert; dagegen genügt dies bei weitem nicht, ein die kleinen Ladungen von  $1-3 \cdot 10^{-10}$  e. st. *E.* an das Elektron anzugleichen.

5. Um über die Zuverlässigkeit der eben besprochenen Messungen ein Urteil zu gewinnen, hat Dr. O. E. Wasser in einer im Drucke befindlichen Abhandlung die Fehler, welche die Messungsergebnisse gegenüber dem linearen bzw. dem exponentiellen Gesetz aufweisen, bestimmt. Aus den mittleren Abweichungen der *u*-Werte von der Geraden, bzw. von der exponentiellen Kurve ergeben sich unter Berücksichtigung der Gewichte der  $\alpha$  und  $\beta$  die mittleren Fehler der letzteren. Da nun  $A^2\sigma$  eine Funktion von  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $C^*$ ,  $\frac{e}{A}$  eine Funktion von  $\alpha$  und  $\beta$  ist, so setzen sich die Fehler in  $A^2\sigma$  und  $\frac{e}{A}$  aus den oben erwähnten Fehlern der  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $C^*$  zusammen. Diese sind in der Tabelle 5. angegeben. Der durchschnittliche mittlere Fehler der  $A^2\sigma$  beträgt 7 %, der der  $\frac{e}{A}$  11 %. Die Unterschreitungen der  $\frac{e}{A}$  können also auch durch die Messfehler keineswegs gedeutet werden.

TABELLE 5.

| Pk. Nr. | $A$   | $m_A$ % | $a$ $10^8$ cm. | $m_a$ % | $e$ $10^{10}$ | $m_e$ % |
|---------|-------|---------|----------------|---------|---------------|---------|
| 9.      | 0,892 | 3,97    | 1,08           | 7,52    | 1,71          | 12,90   |
| 3.      | 1,051 | 6,32    | 1,16           | 13,20   | 1,86          | 23,63   |
| 15.     | 0,966 | 4,11    | 1,21           | 7,90    | 2,44          | 13,65   |
| 1.      | 1,009 | 4,83    | 1,25           | 8,60    | 1,49          | 14,75   |
| 20.     | 1,030 | 5,77    | 1,44           | 11,76   | 2,27          | 20,95   |
| 8.      | 0,957 | 1,05    | 1,53           | 1,91    | 3,51          | 3,20    |
| 14.     | 0,925 | 5,11    | 1,66           | 10,27   | 2,43          | 18,03   |
| 32.     | 1,040 | 3,12    | 1,69           | 5,72    | 3,38          | 9,68    |
| 33.     | 1,141 | 3,54    | 1,70           | 6,60    | 4,05          | 11,30   |
| 24.     | 1,171 | 3,84    | 1,91           | 7,47    | 3,36          | 12,76   |
| 22.     | 1,045 | 3,47    | 2,02           | 6,91    | 2,82          | 12,15   |
| 36.     | 0,922 | 2,50    | 2,03           | 3,74    | 3,52          | 5,17    |
| 29.     | 1,048 | 3,23    | 2,06           | 6,16    | 2,75          | 10,34   |
| 35.     | 0,996 | 2,54    | 2,34           | 4,73    | 3,35          | 8,03    |
| 31.     | 0,989 | 3,89    | 2,35           | 7,23    | 2,31          | 12,04   |
| 28.     | 0,906 | 2,25    | 2,92           | 4,15    | 2,48          | 6,81    |
| 30.     | 1,035 | 2,53    | 3,34           | 4,07    | 4,27          | 5,71    |
|         |       | 3,65    |                | 6,93    |               | 11,83   |

Da wir die Absolutwerte von  $A$ ,  $a$  und  $e$  unter Voraussetzung der Dichte  $\sigma$ , die ihrerseits durch die Gültigkeit des  $A^2\sigma$ -Gesetzes bewiesen wird, bestimmen können, so können wir hier unter derselben Voraussetzung auch die Fehler dieser Werte berechnen. Sie ergeben sich für  $A$  zu 3,6 %, für  $e$  zu 12 %. Also auch die Absolutwerte der Ladungen bleiben, wenn man den mittleren Fehler dazu rechnet, erheblich unter der Elektronenladung.

6. Ich verhehle mir nicht die Schwierigkeit, die diese komplizierte Sachlage geschaffen hat, dadurch dass elektrische Ladungen, die an kleinen Probekörpern mit regulären  $A^2\sigma$  (Kugeln bekannter Dichte) gemessen und reproduziert werden können, in Widerspruch geraten sind mit wichtigen Anschauungen auf anderen Gebieten der Physik. Andererseits muss man bedenken, dass die Methode der *Individualbeobachtung* schliesslich nichts anderes ist, als die konsequente Fortsetzung jener Arbeitsmethode, die bei Begründung der Elektronentheorie die Gleichheit der Ionenladung in Flüssigkeiten und Gasen erweisen wollte. (Vgl. Versuche von J. J. Thomson 1898).

Wie dem auch immer sei, möge es mir gestattet sein, zu erinnern, dass in der Physik schon einigemale derartige Widersprüche auftauchten, deren Lösung zum weiteren Aufbau dieser Wissenschaft, die uns allen lieb ist, beigetragen hat. Wenn es mir durch meine Auseinandersetzung nur gelungen ist, zu beweisen, dass man die Bewegung von Materieteilchen an der Grenze des gerade noch Wahrnehmbaren unter dem Einfluss elektrischer, magnetischer und mechanischer Kräfte ebenso präzise beherrschen kann, wie die Bewegung von Körpern in der molaren sichtbaren Welt, so ist mir dadurch der schönste Lohn zuteil geworden.

---

LORENTZ: Ich kann natürlich nicht beurteilen, das was Herr Ehrenhaft uns jetzt vorgetragen hat und ich kann schwerlich im einzelnen übersehen, auf was am Ende seine Schlüsse beruhen. Ich möchte nur die Bemerkung machen, dass es mir sehr schwierig zu sein scheint, theoretisch den Widerstand zu berechnen für den Fall, dass die freie Weglänge von derselben Grössenordnung wie der Durchmesser der Kugel ist. Herr Ehrenhaft hat bemerkt, dass die Formel für den Widerstand sich in den beiden von ihm genannten Grenzfällen, an die dafür bekannten Formeln anschliessen muss. Damit ist aber über die Formel für die Zwischenfälle noch nichts gesagt; sie kann noch sehr verschiedene Formen haben. Ich möchte fragen, ob dieser Umstand nicht zu einer Unsicherheit in den Resultaten führen kann.

EHRENHAFT: Dieser Umstand scheint mir in den Resultaten aus folgenden Gründen keine Unsicherheit zu bedingen. Das vollständige Gesetz muss die beiden Grenzfälle enthalten.

Die einfachste Form, welche das leistet, ist das erwähnte bekannte Gesetz von Knudsen Weber.

Dieses hat sich tatsächlich sehr gut bestätigt, durch Versuche von Knudsen und S. Weber an grossen Kugeln in sehr verdünnten Gasen, so dass für diese Kugeln der Radius von der gleichen Grössenordnung wie die mittleren Weglänge war. Auch bei den Versuchen an Oeltröpfchen, bei welchen bei tieferen Drücken



die Radien auch mit der mittleren freien Weglänge vergleichbar werden, hat sich ein stetiger Uebergang zu dieser Formel gezeigt.

Sie gilt also sicher und hat sich in unserem Falle bis zu Kugeln vom Radius  $1.10^{-5}$  cm bewährt.

Es scheint uns nicht anderes möglich zu sein, im Sinne von Mach, in das grosse Material Ordnung zu bringen, als dadurch, dass man eine einfache Gesetzmässigkeit aufstellt und dieselbe experimentell bestätigt. Es sind dadurch mit einem Schlage über 30.000 Geschwindigkeitsmessungen an kleinen submikroskopischen Kugeln in Ordnung gebracht.

# Volta's theory of the Volta effect: a modern interpretation

by

E. H. Hall – Cambridge (U. S. A.)

Alexander Volta, illustrious son of Como, left to mankind a great invention and a famous riddle. The invention was the voltaic cell; the riddle was the secret of its action. Fortunately, the practical success of the voltaic pile did not have to await a satisfactory explanation of its operation. Volta himself, in his first letter to Professor Gren of Halle, August <sup>(1)</sup> 1796, after telling what his arrangement can do, exclaims, «Do not ask me as yet how this comes about; enough for the present that it is a fact, and a general fact ».

In truth, however, though he speaks with reserve in the quotation just given, Volta is already positive in his opinion that the surface of contact of the metals is the seat of forces of primary importance in the action he is describing. Writing soon afterward <sup>(2)</sup> to Doctor Van Marum at Haarlem, he begins with the proposition, «that conductors, especially the metals, possess a virtue or power of which for a long time no one had even a suspicion, the faculty, that is, of inciting and moving by means of a simple mutual contact, provided only they be of different kinds, the electric fluid; of making it pass continuously from one to the other, for example from silver to tin, from tin to water, from this to silver, which returns it incessantly to the tin, etc.; in brief,

---

<sup>(1)</sup> *Opere di Alessandro Volta*, vol. I, p. 395.

<sup>(2)</sup> *Opere*, vol. I, p. 463.

that they are not simple conductors or channels as they have always been considered but true exciters, or motors, of electricity in the circumstances indicated », etc. In the next paragraph he says, « I have sought. . . . to render less inconceivable this action, which unlike conductors, especially metallic ones, exert in virtue of their simple contact, . . . . indicating that most probably the rupture of equilibrium of the electric fluid, the transport of the same from one to another unlike body, . . . . is nothing else than the effect of the mutual forces of attraction or repulsion, brought somehow into play by such contact ».

In his memoir *De l'Electricité dite Galvanique*<sup>(1)</sup>, read before the section of physics and mathematics of the French Institute, Volta speaks of copper as « poussant le fluide électrique dans le zinc ».

In spite of the great reputation of Volta, the evidence which he was able to give in support of his theory did not satisfy all his contemporaries, and the developments of science for the generation following his death were unfavorable to the prevalence of his main thesis. Thus the invention of more complicated cells, with the use of two different fluids, emphasized the importance of chemical action in the operation of such generators of the electric current. The disappearance of light and of heat from the list of supposed substances must have discredited as naive and chimerical that conception of an electric « fluid » which Volta held so firmly and used so freely. The growing realization of energy, as distinguished from force, and of the conservation of energy, made it seem improbable that anything very important in the action of the voltaic cell can originate at the junction of two metals, where obviously no change of state is going on.

But in 1862 William Thomson after making new experiments wrote <sup>(2)</sup>, « For nearly two years I have felt quite

(<sup>1</sup>) « Annales de Chim. », Ser. I, vol. XL, (1801).

(<sup>2</sup>) *Papers on Electrostatics and Magnetism*, p. 318.

sure that the proper explanation of voltaic action in the common voltaic arrangement is something very near Volta's». This was enough to revive the Volta conception of an essential and considerable difference of electrical state, difference of potential, between unlike metals in contact; but it was not enough to establish this conception beyond controversy.

Maxwell writing about ten years later <sup>(1)</sup> distinguishes sharply between the potential of the air in contact with a metal and the potential of the metal itself. He treats the reversible Peltier effect as measuring, beyond question, the actual difference of potential between two metals in contact and remarks, « The electromotive force at the junction of two metals, as determined by this method, does not account for Volta's electromotive force. . . . The latter is in general far greater. . . and is sometimes of opposite sign. Hence, the assumption that the potential of a metal is to be measured by that of the air in contact with it must be erroneous, and the greater part of Volta's electromotive force must be sought for, not at the junction of the two metals, but at one or both of the surfaces which separate the metals from the air or other medium which forms the third element of the circuit ».

There was no greater authority upon questions of electrical theory than Maxwell, but he died many years before the electron and the metal ion, as products of the disruption of atoms, became a part of the mental furniture of the physicist.

I shall now undertake to show in outline how these two conceptions, of the free electron and of the positive metallic ion, have led me almost accidentally, though after much cogitation, to a particular explanation or theory of the Volta effect which accords with the general theory formed by Volta, as set forth in the quotations which I have given from his letters. I shall in this epitome omit all mathema-

---

(1) See sections 246 and 249 of his *Electricity and Magnetism*.

tical formulas, since I have given them elsewhere and since for the purposes of this occasion they are unnecessary.

The presence of free electrons within a solid metal, electrons capable of progressive motion between or through the atoms of the space lattice, will, I believe, be admitted without argument by most physicists. It is true that some investigators, especially among those occupied with the phenomena of thermionic emission, have believed themselves to find evidence tending to show that such free electrons do not share the energy of thermal agitation. It seems to me, however, that without free electrons and without assigning to them at least some energy of thermal agitation it is impossible to give a satisfactory explanation of thermoelectric action, the maintenance of a continuous electric current in a closed circuit solely at the expense of heat energy. Moreover, I have undertaken in a recently published paper <sup>(1)</sup> to show that the arguments tending to disprove the possession of thermal energy by the free electrons within metals are inconclusive and that we are quite at liberty to assign to these electrons, as one naturally must do in the absence of evidence to the contrary, the full complement of such energy, giving them the status of monatomic gas molecules. A part at least of the electric conductivity of metals must be due to these electrons.

Between the number of entire atoms, the number of free electrons, and the number of positive ions within a metal there exists, I assume, a state of equilibrium governed by the mass-law. In the interior of the metal there can be no preponderance of either negative or positive charge, but at the surface there can be either an excess or a deficiency of free electrons. Giving a positive charge to a metal by removing free electrons from its surface will, by the mass-law, produce ionization there, with attendant requirement of heat energy, — the so-called « surface-heat » of charging. Giving a negative charge by addition of free electrons will

---

(1) « Proc. Nat. Acad. Sci. », vol XIII, May, 1927.

of course produce the reverse effects, re-association instead of ionization and emission of heat instead of absorption <sup>(1)</sup>.

It is improbable that the positive ions within a metal have no function except that assigned to them by the mass-law. To be sure, they cannot, like the free electrons, progress as individuals through the metal, but the ion *state* may well progress. Thus if a ion, *A*, come into contact or near contact with an atom, *B*, it is reasonable to suppose that, in some cases, *A* will gain an electron by the encounter, thus becoming an atom, while *B* will lose the electron, thus becoming an ion. Such an operation is practically equivalent to the progression of an ion, and if under the influence of a potential gradient there is a net progression of ions, or of ionic states, in one direction, we thus have an electric current, a current very different in its *modus* from the free-electron current. In fact, we can find in the progression of the ionic state a realization, in some fashion, of the old idea of a *positive* current, though of course even here the real progression is progression of electrons, not of free electrons (for the electron that passes from one atomic union to another in the encounter of an atom with an ion does not become free) but of electrons always associated with atoms though with different atoms in succession. I call the resulting electric current the associated-electron current. The total electric current is the sum of the free-electron current and the associated-electron current. From a study of the available data in the fields of thermo-electric action, electrical conduction and thermal conduction, I reached several years ago the conclusion that, as a rule, the associated-electron conductivity is larger than the free-electron conductivity at ordinary temperatures. I have dealt quantitatively with eighteen metals, including two alloys, and have published my conclusions <sup>(2)</sup>.

The idea that positive ions may play an important part in

---

<sup>(1)</sup> E. H. HALL : *The Quasi Equation*  $T = P \frac{dv}{dT}$ . « Proc. Nat. Acad. Sci. », vol. IX, n. 6, pp. 207-221, June, 1920.

<sup>(2)</sup> « Proc. Nat. Acad. Sci. », vol. VII, n. 3, pp. 98-107, March, 1921.

metallic conduction, essentially in the method just indicated, came to me about twelve years ago, and, as I was then in Florence, it was published in *Il Nuovo Cimento* <sup>(1)</sup>.

I have recently <sup>(2)</sup> undertaken to show the application of this conception to the phenomena of thermionic emission.

Let us now consider what the term potential should include when applied to the conductive electrons within a metal <sup>(3)</sup>. We have first a potential, what is ordinarily called *the* potential, due to a surface charge, an excess or deficiency of free electrons at the surface, or to charges outside the metal. Such potential is uniform within the body of the metal and is the same for free electrons as for associated electrons. We have next a potential to which the electrons are subject due to the local attractions, because of the atomic structure of the metal, a potential which doubtless varies sharply within of near every atom but nevertheless has a certain mean value which is the same for all free electrons well within the metal and a certain different mean value which holds for all « associated » electrons well within the metal.

Thus we have a *general* potential and in addition two *special* potentials, one for each class of conductive electrons. Each of the special potentials loses its value suddenly <sup>(4)</sup> along any line passing from the interior to the exterior of the metal, the abruptness of the change being comparable with the suddenness of rupture of cohesion in the act of evaporation. The general potential, on other the hand, suffers no abrupt change of value along the line leading from the interior to the exterior of the metal.

---

<sup>(1)</sup> IX. p. 5 (1915).

<sup>(2)</sup> E. H. HALL: *Conditions of Electric Equilibrium at Boundary - Surfaces: Volta Effect*, «Proc. Nat. Acad. Sci.», vol. XI, n. 2, pp. 111-116. Feb., 1925.

<sup>(3)</sup> *Thermionic Emission and the « Universal Constant A »*, «Proc. Nat. Acad. Sci.», vol. XIII, pp. 315-326, 1927.

<sup>(4)</sup> It is, I think, with one of these special potentials that Frenkel has dealt. «Phil. Mag., London», XXXIII, pp. 297-322, 1917.

Let us now suppose that two metals  $\alpha$  and  $\beta$ , at the same temperature, each clean and without initial surface charge, are brought into intimate contact with each other but otherwise isolated. What must happen in order that electrical equilibrium may be established between them? In all probability equilibrium will not exist at first. That is, some of the conductive electrons, the free or the associated or both, will move across the surface of contact in one direction or the other till such a state of charge, positive for one metal and negative for the other, is set up that the flow ceases. It must cease, of course, for each class of conductive electrons, since we cannot have an unlimited accumulation of charge and since there can be, with isothermal conditions, no circulatory current, maintained by free electrons going in one direction and associated electrons going in the other.

Let us consider first the associated electrons. We shall have at the junction-surface occasional contacts between  $\alpha$  ions and  $\beta$  atoms, on the one hand, and between  $\alpha$  atoms and  $\beta$  ions, on the other hand, and in each case we shall have a contest for the electron which one particle possesses and which the other lacks. If on the whole the  $\alpha$  particles prevail in such contests at the beginning, the metal  $\alpha$  will thereby tend to become negatively charged and the metal  $\beta$  positively charged, thus setting up a difference of potential, of general potential, between themselves. Very soon this difference of potential must become great enough to balance the greater natural avidity of the  $\alpha$  particles for electrons. This potential difference, thus established, is the Volta effect. It requires a «double-layer», a condenser charge in fact, at the common surface of the metals.

What, now, is the simplest assumption we can make as to the energy state of the associated electrons when such equilibrium is established? I think it is this, that the total energy, kinetic and potential, of an associated electron of  $\alpha$  shall be equal to the total energy of an associated electron of  $\beta$ . And what experiment, if any, would give a crucial test



of the existence of this condition? Would it not be to find by trial whether it requires the same expenditure of energy to take an associated electron from  $\alpha$  as to take one from  $\beta$ , the two metals being joined and each removed electron being deposited in the same condition in the same place? And is it not true that the experiments of Richardson <sup>(1)</sup> and Compton, of Hennings <sup>(2)</sup>, and finally of Millikan <sup>(3)</sup>, on photo-electric emission have shown that this equality exists?

As to the free electrons within the two metals, the difference of potential between the two sides of the surface of contact will now be the Volta potential difference, due to the surface charge now resting upon the metals, superposed on whatever original difference there may have been between the special free-electron potential of  $\alpha$  and the special free-electron potential of  $\beta$ . The free-electrons of the two metals will accordingly be in equilibrium across the junction surface in accordance with the distribution law of Boltzmann. The amount of work appearing in the numerator of the logarithmic base exponent will be that corresponding to the algebraic sum of the potential differences just mentioned.

At the exterior surface of either metal the free electrons within the metal will be in equilibrium with those just outside, again in accordance with the Boltzmann law, but the amount of work now appearing in the numerator of the base exponent will be that corresponding to the special free-electron potential, there being no discontinuity of surface-charge potential at the free surface of the metal. Furthermore, in the space outside the metals the free electrons will, in equilibrium, be distributed according to the Boltzmann law, and the amount of work appearing in the numerator of the base exponent will here be that depending on

<sup>(1)</sup> « Phil. Mag. », XXIV, p. 575, 1912.

<sup>(2)</sup> « Physic. Rev. », IV, p. 228, 1914.

<sup>(3)</sup> « Physic. Rev. », XIII, p. 236, 1921.

the Volta potential difference only, a fact with which Professor Richardson has long since made us familiar.

A few words now in regard to the Peltier effect. Keep the potential difference across the surface of contact ever so little different from that of equilibrium, and a continuous current, no matter how small, will now flow from one metal to the other. If this were a current of associated electrons only, no appreciable amount of heat would be absorbed or emitted at the junction, as the total energy of an associated electron is very nearly the same in one metal as in the other. If the current were maintained by the free electrons alone, there would be an absorption or emission of heat at the junction, for the total energy of a free electron is not the same on the two sides of the junction. In the actual case there is, according to the theory of dual conduction, a rather complicated effect, for there is a current of each kind in each metal and the ratio of free-electron current to total current is not the same in one metal as in the other. The actual heat production at the junction, as I pointed out <sup>(1)</sup> years ago, is the same as if the free-electron stream approaching the junction, through metal  $\alpha$  let us say, suffered re-association with  $\alpha$  ions, thus giving out heat, and the whole free-electron current leaving the junction, through  $\beta$ , were produced by ionization from  $\beta$  atoms in the neighborhood of the junction, thus absorbing heat. The Peltier heat is the net result of these two operations. This theory of the Peltier effect and, so far as I know, this theory alone explains the reversible heat production which Bridgman has recently discovered where an electric current changes direction within a metal crystal <sup>(2)</sup>.

With this view of the matter we find an explanation of the fact, noted by Maxwell, that there is no obvious relation between the magnitude of the Volta effect and that of the

---

<sup>(1)</sup> « Proc. Nat. Acad. Sci. », vol. VII, n. 2, pp. 62-66. Feb. 1921.  
« See also », vol. XIII, pp. 43-46. Feb. 1927.

<sup>(2)</sup> « Proc. Nat. Acad. Sci. », vol. XI, p. 611, 1925.

Peltier effect and that even the sign of one effect cannot with certainty be inferred from the sign of the other. We can agree with Maxwell in this observation yet refuse to follow him to the conclusion that the greater part of the Volta potential difference is to be found elsewhere than at the junction of the two metals. Shall we not rather affirm that Volta's conception of the nature of electricity, imperfect as it was, and his intimate knowledge of the experimental phenomena, crude as were the laboratory methods of his day, enabled him one hundred and thirty years ago to give an explanation, substantially sound, of the momentous fact which he had himself discovered and which many of the greatest among his successors have failed to understand?

*Cambridge, May 9, 1927.*

# Effetto triboelettrico ed effetto Volta

E. Perucca - Torino

1. *Posizione del problema.* — Si intende per *effetto triboelettrico* il fenomeno della separazione di cariche elettriche eteronome mediante lo strofinio di due corpi; la *triboelettricità* si manifesta come una elettrizzazione delle due superficie, previamente ravvicinate fino al contatto e tra di loro strofinate, in seguito al loro distacco. Dei due corpi cui quelle superficie appartengono uno almeno deve essere isolante.

Si immagini un sistema isoterma costituito da due conduttori *a*, *b* (fig. 1) in contatto per una parte *CC* anche molto piccola delle loro superficie. Il sistema sia contenuto in una cavità funzionante da schermo e le cui pareti siano p. es. del metallo *a*, inoltre esso appaia nel suo complesso allo stato neutro. In queste condizioni si intende per *effetto Volta* il fenomeno dell'esistenza di un campo elettrostatico nel dielettrico circostante ai due conduttori.

Anche l'effetto Volta permette la separazione di cariche elettriche eteronome: rotto il contatto in un punto qualunque del tratto *MN*, separati i due piatti <sup>(1)</sup>, questi risultano carichi con elettricità di segno opposto.

I due effetti triboelettrico e voltaico si presentano dunque

---

<sup>(1)</sup> Conviene, ma non è necessario, che i due conduttori formino le due armature affacciate di un condensatore, come è disegnato in fig. 1.

Sarebbe più semplice, dal punto di vista teorico, che i due conduttori formassero senz'altro le due armature di un condensatore sferico.

come metodi di separazione di cariche eteronome, cioè come metodi di elettrizzazione.

Nel primo scritto scientifico finora noto del Volta, una lettera al Beccaria del 1765, il ventenne Fisico comasco espone al professore di Torino i risultati di alcune sue esperienze di triboelettricità e si sofferma specialmente sul fatto, che ritiene sua scoperta (60), che un corpo può elettrizzarsi in più o in meno sol che muti la natura del corpo strofinante.

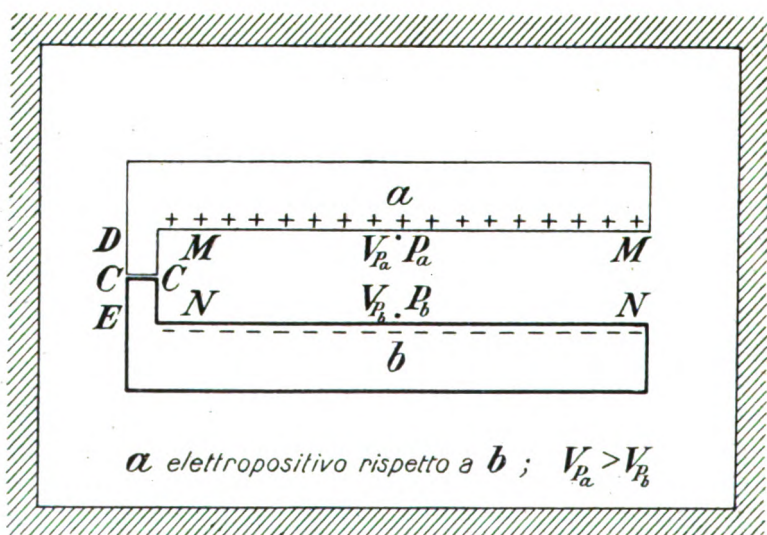


Fig. 1

Da questo fatto Volta è portato a immaginare che l'elettricità passi dall'uno all'altro corpo posti a contatto mediante lo strofinio in virtù di una particolare attitudine che ciascun corpo possiede a ricevere elettricità dagli altri. Un corpo prenderebbe fuoco elettrico (elettricità positiva) da ogni altro più ridondante, e ne cedrebbe a ogni altro più scarseggiante (scarseggiante o ridondante durante lo stato neutro; Volta usa questi termini nel senso di una maggiore o minore disposizione dei corpi ad appropriarsi di elettricità positiva).

Volta era stato a sua insaputa preceduto, e sol di pochi anni, da Willeke (1759) al quale noi dobbiamo la prima serie

triboelettrica, cioè un ordinamento dei corpi tale che ciascuno si elettrizzi positivamente (cioè sia elettropositivo) se strofinato con i seguenti, negativamente se strofinato con i precedenti.

Volta prenderà la sua rivincita trenta anni più tardi, allorquando, scoperta l'esistenza del suo *effetto*, divisi i conduttori in due classi (metallici o di prima classe, umidi o di seconda classe), potrà stabilire le leggi che portano il suo nome, in particolare quella *legge delle tensioni* per conduttori di prima classe che costituisce la condizione necessaria e sufficiente per l'esistenza di una serie voltaica dei metalli, non solo qualitativa, ma quantitativa.

E allorquando era ancor prematuro parlare di queste leggi, al termine del 1792, sol pochi mesi dopo le prime esperienze sulla rana, Volta (59) si è già posto netto il problema se lo sbilanciarsi del fluido elettrico in seguito al contatto di due metalli, non sia che un caso particolare di triboelettricità e non rientri nel concetto più generale dell'esistenza di una serie triboelettrica: « les expériences avoient déjà appris aux Physiciens, que les métaux mêmes différent beaucoup entr'eux à cet égard; les uns étant plus disposés à donner que les autres, de sorte qu'un ruban de soye, une plaque de résine, un bois séché au four, un papier, etc., qui frottés par une lame d'or ou d'argent s'électrisent en *plus*, frottés par une lame d'étain ou de plomb s'électrisent en *moins* ».

D'altronde Volta insegnava fin dal 1779 che l'elettrizzazione per strofinio non è che elettrizzazione per contatto (61): basta il contatto solo, la pressione esalta il fenomeno perchè accresce i punti a contatto, e la percossa anche più, e lo sfregamento al massimo perchè moltiplica quasi infinitamente i punti di contatto.

Ora ecco balenargli l'idea che effetto triboelettrico ed effetto Volta non siano che due forme di uno stesso fenomeno. Ma su questa strada viene subito fermato da una difficoltà « très forte et qui semble renverser toute analogie »: triboelettricamente l'oro è elettronegativo rispetto allo sta-

gno; nel circuito (fig. 2) oro/stagno/connettore di seconda classe, Volta osserva un movimento di elettricità positiva che dallo stagno va *attraverso il conduttore di seconda classe* all'oro. Commettendo un errore di interpretazione ben concepibile nell'ottobre 1792, Volta conclude che l'oro riceve fluido elettrico positivo dallo stagno, che quindi l'oro è elet-

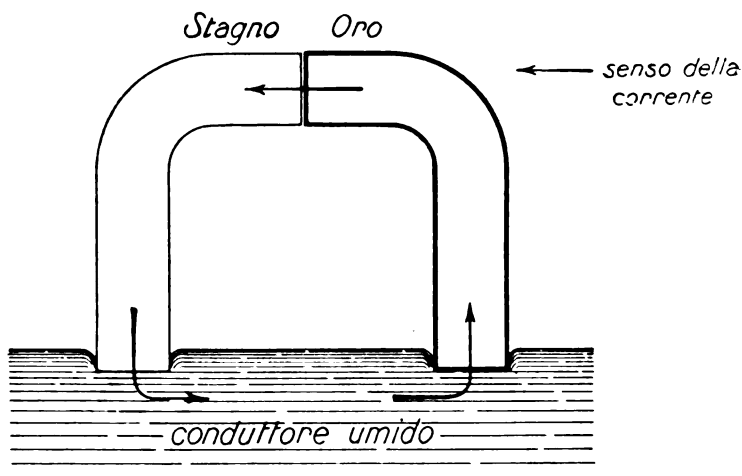


Fig. 2

tropositivo rispetto allo stagno! Non mi consta che più tardi, stabilita nel contatto oro/stagno l'origine della forza elettromotrice, Volta sia tornato sull'analogia così prontamente immaginata fra effetto triboelettrico ed effetto Volta.

Da allora quale sorte hanno avuto i due fenomeni? Quale risposta si può oggi dare ai seguenti quesiti: 1°) L'elettrizzazione per strofinio e i fenomeni affini di elettrizzazione per pressione, per urto, per rottura, per sfaldatura, possono considerarsi come pura elettrizzazione di contatto? 2°) Vi è connessione tra questi fenomeni e l'effetto Volta?

2. *Effetto Volta.* — L'effetto Volta  $V_{ab}$  è definito quantitativamente come la differenza di potenziale  $V_{Pa} - V_{Pb}$ , caratteristica per ogni coppia di conduttori  $a, b$  in date

condizioni fisiche, tra due punti  $P_a$  e  $P_b$  (fig. 1) del dielettrico immediatamente prossimi rispettivamente ai conduttori  $a$  e  $b$  in contatto in  $CC$ . Ci limiteremo per semplicità al caso di due conduttori di prima classe.

Per vari decenni persiste l'idea di Volta della possibilità di misura elettrometrica dell'effetto Volta mediante l'impiego di un conduttore di seconda classe (almeno nella fase iniziale del contatto, prima di una azione chimica); si pensa

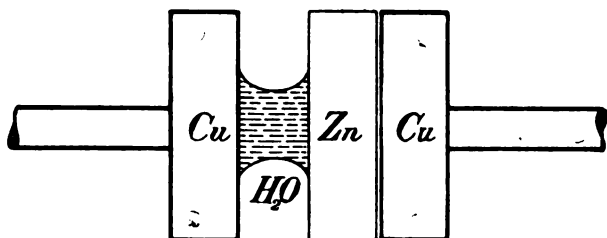


Fig. 3

ad es. che il sistema  $Cu/acqua/Zn/Cu$  (fig. 3) sia una catena regolarmente aperta la cui f.e.m., misurata con un elettrometro, costituisce essenzialmente l'effetto Volta  $Zn/Cu$ .

Si deve giungere al 1862 perchè Lord Kelvin (56) indichi quel metodo del condensatore variabile mediante compensazione potenziometrica, che, ritrovato indipendentemente dal Pellat (36), mi appare come l'unico metodo legittimo di misura dell'effetto Volta. Il successivo metodo di ionizzazione è tutt'ora usato da numerosi sperimentatori, perchè d'impiego molto più comodo, ma, per le ragioni che altra volta ho esposto (40), ritengo che esso non sia legittimo; a cento anni di distanza si ripete con i conduttori gassosi l'errore che si commise con l'impiego dei conduttori di seconda classe (fig. 3).

Si ritengono oggi stabiliti i seguenti fatti:

1°) L'effetto Volta dipende in modo essenziale dalle condizioni delle due superficie metallo/dielettrico dei due metalli  $a$  e  $b$ . Fu anche potuta segnalare (41) una precisa relazione tra la tensione superficiale del mercurio e il carattere voltaico di questo.



2°) L'effetto Volta è collegato strettamente con gli effetti termoionico e fotoelettrico dei due metalli.

3°) L'effetto Volta tra metalli obbedisce alla *legge delle tensioni*, ciò che inversamente permette di dare una definizione esatta di « conduttore metallico ». Siano  $a$ ,  $b$ ,  $c$  tre metalli, e siano  $V_{ab}$ ,  $V_{ac}$ ,  $V_{bc}$  gli effetti Volta tra i metalli  $a$ ,  $b$ ;  $a$ ,  $c$ ;  $b$ ,  $c$  rispettivamente; la legge delle tensioni è espressa dalla

$$V_{ab} = V_{ac} - V_{bc},$$

e, come si è già detto, dalla sua validità consegue l'esistenza di una serie voltaica dei metalli. Ma sia per la differenza dei metodi usati nelle misure, sia per l'accennata influenza delle condizioni delle superficie metallo/dielettrico, le serie voltaiche proposte dai vari autori presentano tra di loro notevoli discordanze.

3. *Localizzazione dell'effetto Volta.* — Ammesso che in condizioni statiche il potenziale macroscopico nell'interno di un conduttore omogeneo sia costante, l'effetto Volta appare come la risultante di tre differenze di potenziale al contatto: dielettrico/ $a$ ;  $a/b$ ;  $b$ /dielettrico. Cessata l'influenza diretta dell'opera voltiana, affermatosi il principio di conservazione dell'energia cui risultarono subito subordinati anche i fenomeni della pila, alla teoria del semplice contatto si oppose vittoriosamente la teoria chimica (Fabroni, Wollaston, De La Rive); l'effetto Volta è in ogni caso dovuto a un'azione chimica la quale, per due conduttori di prima classe, ha sede nelle pellicole superficiali gasose che ricoprono ogni metallo; e non le eventuali pellicole nelle zone  $CC$  (fig. 1) di un pseudo contatto dei due metalli  $a$ ,  $b$ , perchè l'effetto Volta si ha anche in condizioni tali di saldatura lungo  $CC$  da escludere l'ipotesi dell'ulteriore esistenza di tali pellicole; sicchè la teoria chimica sostenne che l'effetto Volta doveva essenzialmente ritenersi la risultante algebrica di due differenze di potenziale generate da azioni chimiche e localizzate rispettivamente nelle pellicole super-

ficiali gasose umide  $MM$ ,  $NN$  aderenti alle superficie metallo/dielettrico.

La connessione tra la serie voltaica e la serie dei metalli secondo il loro calore di ossidazione, l'esiguità del calore di Peltier nel contatto  $CC$ , l'influenza notevole sull'effetto Volta delle condizioni delle superficie metallo/dielettrico, l'annullarsi più volte osservato dell'effetto Volta in ambiente estremamente secco, e nel vuoto quando si proceda a una energica essiccazione e disaerazione delle superficie metalliche, dettero un così saldo appoggio a questa teoria chimica, da renderla, fino al primo decennio del nostro secolo, dominatrice, sia pur discussa, nell'arduo problema. La teoria detta dell'anticontatto (27) costituisce soltanto una lieve transazione dei sostenitori della teoria chimica ai loro avversari.

Ma con lo svilupparsi degli studi sui fenomeni termionici e fotoelettrici, con la reiterata misura di un effetto Volta non nullo in mancanza di ogni presumibile traccia di gas (32) (39), stabilito che l'effetto Volta in assenza di ogni azione chimica non contraddice per nulla il teorema di conservazione dell'energia, prese il sopravvento una teoria elettronica che io dirò di Richardson dal nome di uno dei suoi più brillanti espositori e sostenitori: al contatto  $CC$  dei due metalli ha sede una piccola parte dell'effetto Volta, quella svelata dal calore di Peltier; l'effetto Volta è quasi totalmente dovuto alla differenza tra due salti di potenziale esistenti alle due superficie metallo/dielettrico e caratteristici di ciascuna delle due superficie. Ma l'origine di questi due salti di potenziale non è chimica (1).

La serie voltaica dei metalli nel vuoto, in base a questa teoria e trascurando le minime differenze di potenziale corrispondenti al calore di Peltier, non è che la serie dei metalli ordinati secondo il valore delle loro soglie fotoelettriche o secondo il valore dei loro potenziali intrinseci termoionici  $\Phi$

---

(1) Nè la teoria di Nernst per i conduttori elettrolitici può dirsi una teoria chimica nel senso inteso da De La Rive.

(« electric work functions », espressi in volts). Secondo le idee recenti questi due concetti si identificherebbero.

Se non che già da tempo era sorto il dubbio se il calore di Peltier fosse davvero capace di darci la misura della differenza di potenziale vera al contatto di due fasi metalliche, o se piuttosto questo calore altro non misurasse che la differenza di potenziale corrispondente a un semplice fenomeno di ineguale diffusione degli elettroni dall'una all'altra delle fasi a contatto.

Pellat e Lord Kelvin furono i costanti sostenitori delle idee di Volta sulla localizzazione delle varie differenze di potenziale la cui risultante ci appare come effetto Volta; non più la sola diffusione, ma una forza di natura non elettrica, alla quale più propriamente spetta il nome di forza elettromotrice, agisce sull'elettricità alla superficie di contatto dei due metalli (è forse quella specie di differente affinità dei vari metalli per l'elettricità, che già immaginava il Volta), serve a tener viva la differenza di potenziale al contatto  $a/b$ , e, nel calore di Peltier, la nasconde bilanciando col suo lavoro il lavoro corrispondente a tale differenza di potenziale.

Questa idea, conseguenza logica della accennata ipotesi di Volta e più tardi delle idee di Helmholtz sulla origine delle differenze di potenziale al contatto, rinasce ora con forma elettronica e Bridgman, Butler, Hall, Corbino ne sono i sostenitori.

Ora: o queste teorie si identificano con quella di Richardson sol che si scelga una opportuna definizione di « potenziale » nell'interno di un conduttore, o queste teorie portano necessariamente a postulare l'esistenza di forze non elettriche agenti sugli elettroni; ciò non semplifica il compito di chi pon mano oggi al progresso della teoria della costituzione elettrica della materia.

D'altra parte occorre tener conto della ben accertata dipendenza dell'effetto Volta dalle condizioni delle superficie metalliche affacciate al dielettrico, ciò che conduce pur sempre a localizzare una parte notevole delle differenze di

potenziale che concorrono a dare l'effetto Volta in queste superficie, in uno spessore forse sol monoatomico. E allora la differenza di localizzazione tra la teoria di Corbino e quella di Richardson si ridurrebbe a tale spessore infinitesimo.

A me pare che queste nuove teorie siano meno semplici di quella di Richardson senza che ad esse ci costringa una ragione essenziale. Ma è un fatto che sul problema della localizzazione delle differenze di potenziale non si può ancor dire una parola definitiva.

4. *Causa delle differenze di potenziale al contatto.* — E ancora più discusse sono le cause di tali differenze di potenziale, presenti in grado maggiore o minore alle varie superficie di separazione dei conduttori, o alla superficie conduttore/vuoto.

È una pura equivalenza matematica quella che sostituisce a ciascun salto di potenziale un doppio strato elettrico di potenza equivalente. Sulle cause che danno origine a tali doppi strati, sulla costituzione di questi, sulla ragione per cui le due facce del doppio strato si mantengono separate malgrado la mutua attrazione, i pareri sono discordi.

Dalla supposizione semplice di Volta, ripresa da Helmholtz, e, con forma più moderna, da Corbino, di una diversa attrazione dei due metalli per l'elettricità, si va ai doppi strati di diffusione di Nernst elettronici o ionici; si va alle atmosfere di elettroni liberi, costituenti la faccia esterna del doppio strato metallo/dielettrico, e persistente a causa dell'energia cinetica degli elettroni liberi del metallo; si va al doppio strato di Frenkel (10) alla superficie metallo/vuoto con faccia esterna negativa che risulta per virtù degli elettroni legati come immediata conseguenza della costituzione alla Rutherford dell'atomo e che si mantiene anch'esso in virtù dell'energia cinetica degli elettroni legati (forza centrifuga); si va al doppio strato che, a modifica delle idee di Frenkel, io ho immaginato (42) costituito sia dagli elettroni legati, sia, in parte minore e con potenza

proporzionale alla temperatura assoluta, dagli elettroni liberi, giungendo così a una semplice interpretazione elettronica della espressione di Richardson per il potenziale intrinseco  $\Phi$ :

$$\Phi = \Phi_0 - \frac{3k}{2e} T$$

( $e$  carica dell'elettrone in valore e segno,  $T$  temperatura assoluta,  $k$  costante di Boltzmann) <sup>(1)</sup>.

5. *L'effetto triboelettrico.* — La larga continua messe di risultati offerta dagli altri campi dell'elettrologia non ridusse il numero di coloro che vollero ancor sondare in questo secolo il campo della triboelettricità, che pur da tempo si mostrava piuttosto arido e infido.

Molti sperimentatori si limitarono a rendere noti alcuni fatti particolarissimi, o, per così dire, anomali.

Vari concretarono i loro studi in una serie triboelettrica (citerò solo i recenti: Shaw (50), Sanford (49), Vieweg (57)), ma tutte queste serie triboelettriche non sono molto in accordo tra di loro.

Il contrasto tra le varie serie è più stridente che nel caso delle serie voltaiche; inoltre taluni risultati sperimentali vennero creando il dubbio, il più delle volte sommamente esposto o fatto tacere con qualche argomento di ripiego, che non sia possibile ordinare i corpi in serie triboelettrica, che manchi cioè per l'effetto triboelettrico l'analogo, sia pur qualitativo, della legge delle tensioni di Volta, che gli isolatori si comportino piuttosto in modo analogo ai conduttori di seconda classe. Questi casi di impossibilità a costituire una serie triboelettrica, che sono citati esplicita-

---

<sup>(1)</sup> Secondo più recenti idee sulla conduzione metallica, non è più il caso di distinguere tra elettroni legati e liberi, nè a questi ultimi si applica la semplice teoria cinetica dei gas, come nelle precedenti teorie elettroniche. Dal punto di vista che qui ci interessa, la differenza tra vecchie e nuove teorie sulla costituzione elettrica dei metalli non è essenziale.

mente da Riess (48), da Guthrie (14), da Rankine (44), che si deducono da risultati qualitativi di Hoorweg (20), da risultati quantitativi di Jones (22), si possono sempre attribuire a perturbazioni occasionali o ci obbligano a negare la validità della legge delle tensioni per l'effetto triboelettrico?

Le più recenti esperienze (Shaw (50), Sanford (49), Vieweg (57)) si concludono in serie triboelettriche poderose le quali comprendono parecchie decine di corpi, sia metalli che isolanti; notevole particolarmente la serie triboelettrica di Vieweg (di ben 41 corpi) perchè si riferisce quasi esclusivamente a corpi chimicamente definiti, in condizioni fisiche bene stabilite, e in essa per la prima volta appaiono come triboelettricamente distinte, sia pur di poco, facce non equivalenti di un cristallo <sup>(1)</sup>. Ebbene, in questi lavori recenti, non solo manca ogni cenno alle eccezioni atte a creare delle incompatibilità nella serie triboelettrica, ma si tende già a passare nel campo quantitativo. Già fin dal 1891 Riecke (47) aveva applicato quantitativamente ai fenomeni triboelettrici la legge delle tensioni. Ora da più vie (Coehn (8), Richards (45), Vieweg (57), Tagger (52)) si propone una formula atta a dare le cariche  $Q_{ab}$  ottenibili triboelettricamente dai corpi  $a$ ,  $b$ :

$$Q_{ab} = C \cdot (K_a - K_b).$$

ove  $K_a$  e  $K_b$  sono costanti caratteristiche dei corpi  $a$ ,  $b$  rispettivamente (secondo Coehn sarebbero le costanti dielettriche di questi corpi). Questa formula presuppone la validità quantitativa della legge delle tensioni: e su questa legge, almen qualitativa, non pare più lecito il dubbio nel caso degli isolanti.

---

<sup>(1)</sup> Haüy aveva rasentato questa stessa conclusione (15) senza stabilirla chiaramente. Le teorie odierne sulla costituzione dei cristalli non solo permettono di attribuire un diverso carattere triboelettrico a facce cristalline non equivalenti, ma permettono anche di dar ragione facilmente dell'elettrizzazione per sfaldatura anche in mancanza di un asse cristallografico polare.

Numerose ricerche furono coraggiosamente indirizzate alla scoperta di relazioni quantitative tra le cariche liberate dallo strofinio e analogamente dall'urto di due corpi, e le modalità di ottenerle (pressione di strofinio, velocità del corpo strofinante, percorso del corpo strofinante, lavoro di attrito,... velocità del corpo urtante, energia dell'urto,... rendimento meccanico dell'elettrizzazione,...). Coraggiosamente, perchè si trattava di esplorare un fenomeno che, specialmente nel caso metallo/dielettrico, appare ribelle ad ogni sicura riproducibilità spesso anche nel segno.

Dobbiamo al primo lavoro del genere (Péclet (35)) i risultati più interessanti: la carica triboelettrica per unità di superficie strofinata cresce asintoticamente fino a un valore massimo, indipendente entro larghi limiti dalla pressione di strofinio e dalla velocità del corpo strofinante. I lavori successivi hanno più volte confermato questi risultati, ma non hanno aggiunto molto di nuovo (<sup>1</sup>).

Meglio di questi studi quantitativi, sembrano capaci di portar luce sulla triboelettricità le ricerche dirette a stabilire una qualche dipendenza tra il segno delle cariche e qualche proprietà dei corpi.

Hesehus (18) (19) pone in dipendenza il carattere triboelettrico di un corpo con varie proprietà meccaniche di esso.

1°) Nello strofinio di due corpi chimicamente uguali si carica positivamente quello più denso; il pulimento di una superficie equivale a un aumento della sua densità.

2°) La polvere asportata da un corpo è elettronegativa per rispetto al corpo.

3°) Nei dielettrici l'ordine nella serie triboelettrica è l'ordine delle durezza decrescenti.

4°) Nei metalli l'ordine nella serie triboelettrica è l'ordine delle durezza crescenti.

5°) Nei dielettrici liquidi è triboelettricamente posi-

---

(<sup>1</sup>) Anche quando contengono risultati numerici con cinque cifre significative (19) quasi a concludere una precisione del 0.1 ‰ in un campo ove i fisici sarebbero ben lieti di potersi accordare al 10 ‰.

tiva la sostanza cui compete una tensione superficiale maggiore.

Disgraziatamente Shaw (50) non ha confermato la validità della prima e della terza legge di Hesehus. Nè la terza legge è confermata dalla serie triboelettrica di Vieweg (vedi tabella in fondo).

Già Cavallo (1785) e Dessaignes avevano stabilito che il riscaldamento sposta triboelettricamente i corpi in senso elettronegativo. Per questa ragione, di due superficie uguali fregate tra di loro, quella che subisce una maggior densità di strofinio (superficie strofinata) si elettrizza negativamente perchè si riscalda più fortemente (Bergmann (9), Shaw (51)). Ma Hesehus rende noto che il fenomeno non è tanto semplice e lo spostamento del carattere triboelettrico del corpo col crescere della temperatura è dapprima in senso elettro-negativo, poi in senso elettropositivo, e l'azione della temperatura è forse ancor più complessa (temperatura elettronica di Melander (30); temperatura critica di anormalità <sup>(1)</sup> di Shaw (50)).

E ancor meno sicure appaiono altre relazioni intraviste: azione del radio sul carattere triboelettrico dei corpi (Hesehus (18)); relazione con la trasparenza (Jones (22)); dipendenza del carattere triboelettrico dalla curvatura della superficie (Tagger (52)).

Resta la *legge di Coehn* (4): di due isolanti mutuamente strofinati si elettrizza positivamente quello a costante dielettrica maggiore. Lo stesso Coehn non insiste sulla possibilità di applicazione della sua legge al caso dei conduttori, per i quali d'altronde, specialmente per i metalli, nessuna misura diretta è oggi possibile per la costante dielettrica. Ma le continue conferme che alla legge di Coehn dettero sempre maggior valore, la possibilità di giustificarla a priori, hanno indotto Sanford (49) a cercare addirittura nella legge di Coehn il mezzo per ottenere un valore per le costanti dielettriche dei metalli; questo valore oscillerebbe tra 2 e 5.

---

<sup>(1)</sup> Per il vetro il fenomeno era noto da tempo (16).



Ammesso con l' Helmholtz che l'effetto triboelettrico tra liquido e parete sia direttamente collegato con il fenomeno di elettroosmosi, questo fenomeno si è mostrato particolarmente adatto a una verifica quantitativa della legge della costante dielettrica; l'esperienza fatta su 24 liquidi a contatto col vetro, con costanti dielettriche variabili tra 2,4 e 81, ha portato ad una bella conferma della legge (8); il 10 % di eccezioni ho già detto che in triboelettricità non commuove.

Sebbene questa bella conferma si offuschi un po' di fronte ai dubbi da vari autori prospettati sulla identità dei fenomeni triboelettrico ed elettroosmotico, Richards (45) piuttosto di rinunciare alla validità della legge di Coehn preferisce attribuire alcune eccezioni a una notevole influenza della distorsione meccanica dei corpi sul loro carattere triboelettrico.

Disgraziatamente è di nuovo la serie triboelettrica di Vieweg che toglie ogni speranza di una validità generale appena soddisfacente della legge di Coehn (vedi tabella in fondo). Anche questa legge, che pure è la migliore di quante furono proposte per collegare la triboelettricità ad altre proprietà dei corpi, non si può dunque considerare poggiata su una sufficiente base sperimentale.

Più che negarne la validità dovremo forse cercare la ragione che ne limita la portata. Per il fenomeno della triboelettricità ha certamente importanza fondamentale lo stato superficiale piuttosto che la natura corporea delle sostanze; la costante dielettrica è una proprietà corporea; si comprende la difficoltà a porla in relazione con una proprietà superficiale. Soltanto nel caso in cui si trovasse un modo di misurare la costante dielettrica della superficie dei corpi si potrebbe porre su basi solide la questione della validità o meno della legge di Coehn.

Oggi le conclusioni sono scoraggianti: ci sfuggono ancora le leggi che collegano la triboelettricità alle altre proprietà dei corpi.

Soltanto è sicura, come ho detto, l'influenza essenziale

sulla triboelettricità dello stato superficiale <sup>(1)</sup>, il che ci obbliga in queste ricerche a risolvere anzitutto il problema della riproducibilità a nostro arbitrio delle condizioni superficiali dei corpi.

La logica conseguenza è che l'effetto triboelettrico possa venir collegato con la tensione superficiale e con l'adesione. Ciò è stato già con fortuna tentato da Hesehus (5<sup>a</sup> legge, (19)); ma l'arduo campo di ricerca è appena sfiorato, nè per i solidi conosciamo un mezzo di misura della tensione superficiale.

I miei recenti infruttuosi tentativi (43) per constatare sperimentalmente una differenza di tensione superficiale tra facce cristalline non equivalenti, e le lievi differenze riscontrate da Vieweg nel carattere triboelettrico di tali facce non sono sufficienti a escludere una relazione tra tensione superficiale e carattere triboelettrico; questo è poco diverso su facce cristalline non equivalenti, e il metodo da me usato per scoprire una diversità di tensione superficiale non è estremamente sensibile.

Invero i fenomeni di elettrizzazione per spruzzamento, per gorgogliamento, ecc., che si ritengono affini al fenomeno di triboelettricità, interessano le superficie liquido/gas per le quali la misura della tensione superficiale è effettuabile, e una relazione tra tensione superficiale ed elettrizzazione per spruzzamento è stata appunto prospettata da Lenard (24).

Ma è un fatto che finora il contributo sperato da questi fenomeni per portar luce sulla triboelettricità, non è molto ampio nè brilla per soverchia chiarezza <sup>(2)</sup>.

---

<sup>(1)</sup> Ad es. la fortissima modificazione del carattere triboelettrico del mercurio, dovuta evidentemente ad una alterazione superficiale, e che ha potuto essere seguita direi quantitativamente (Perucca (37)); il mercurio percorre successivamente quasi l'intera serie triboelettrica dal vetro allo zolfo (Shaw (50)).

<sup>(2)</sup> Ad es. la questione del segno delle cariche costituenti la faccia esterna del doppio strato alla superficie liquido/gas; vedi il recente lavoro di Bühl (2).

6. *Effetto triboelettrico ed elettrizzazione al contatto.* — Malgrado l'ignoranza delle leggi che la regolano, vari fisici si posero la questione se la triboelettricità sia pura elettricità di contatto e, ciò ammesso, se esista una relazione tra l'effetto triboelettrico e l'effetto Volta. La prima questione può sembrare oziosa qualora, volendo discendere nel meccanismo molecolare del contatto e dell'attrito, si scorga che l'uno e l'altro, nei punti dove effettivamente esistono, devono modificare le condizioni di assettamento relativo di molecole contigue di corpi diversi; e forse sarebbe possibile una distinzione tra contatto e strofinio soltanto se si giungesse fino a stabilire nell'ambito molecolare la diversa influenza di una velocità ordinata delle molecole in senso normale alla superficie macroscopica di separazione e tendente a zero (contatto), e di una velocità ordinata delle molecole in senso parallelo a tale superficie (strofinio).

Le prove della identità tra elettrizzazione per strofinio e per semplice contatto sono piuttosto induttive: un gran numero di sperimentatori <sup>(1)</sup> assicura l'esistenza di elettrizzazione al distacco di due corpi poggiati l'uno sull'altro per quanta cura si ponga a eliminare l'attrito; e Hoorweg <sup>(20)</sup> trova un accordo quasi completo tra i segni delle cariche ottenute per strofinio e i segni di quelle ottenute col contatto; alcune eccezioni sono attribuite alla possibilità di asportazione dello strato superficiale dei corpi in conseguenza dello strofinio. In contraddittorio può dirsi che il contatto per quanto delicato è pur sempre accompagnato da strofinio.

A prova della sufficienza del solo contatto si citano l'elettrizzazione per sfaldatura, l'elettrizzazione al distacco di una pellicola di collodio o di vernice fatta formare sul vetro; però taluno non esclude che il distacco avvenga con attrito.

Fatto aderire un disco isolante, p. es. di vetro, ad una

<sup>(1)</sup> Unica voce dissidente e che meriterebbe conferma è quella di Owen <sup>(34)</sup> che dichiara di non aver mai ottenuto segno di elettrizzazione in seguito a semplice contatto.

superficie ben pulita di mercurio, si ottiene una fortissima elettrizzazione all'atto del loro distacco; analogamente si ha elettrizzazione in seguito al contatto tra paraffina e acqua. È generalmente ammesso che non avvengano scorrimenti del liquido rispetto al solido, sicchè queste esperienze mostrano nel modo migliore la possibilità di una elettrizzazione per semplice contatto.

Nei risultati sperimentali di Péclet, Gaugain (13) ci addita una prova indiretta ma notevole della identità della elettrizzazione per strofinio e dell'elettrizzazione per semplice contatto: se lo strofinio fosse essenziale per la separazione delle cariche elettriche, perchè mai l'elettrizzazione è indipendente dalla pressione e dalla velocità dello strofinio, e perchè si ottengono gli stessi risultati sia nel caso di attrito radente che di attrito volvente?

Poichè dall'esistenza delle pile a isolante, dalla dipendenza delle forze elettromotrici di queste pile dalla natura dell'isolante si deve concludere (1) (20) che anche al contatto metallo/dielettrico, o al contatto dielettrico/dielettrico devono esistere differenze di potenziale <sup>(1)</sup>, queste da sole, senza alcuna influenza diretta dello strofinio, sono sufficienti a dare ragione dell'effetto triboelettrico.

Ma le prove più recenti e suggestive sulla inefficienza diretta dell'attrito nell'effetto triboelettrico, si hanno in alcune esperienze di Richards (45): poggiato un disco di vetro su di uno di acciaio (le facce a contatto erano piane ed otticamente perfette), il fregamento breve o prolungato sotto lieve o forte pressione, risultò inefficiente per il valore delle cariche ottenute alla separazione. Inoltre Richards lasciò a lungo sovrapposti i due dischi dopo lo strofinio, irradiò con raggi X la sottilissima lamina di aria interposta

---

<sup>(1)</sup> Sono queste le basi sperimentali della teoria di Helmholtz (1879) (17) la quale riduce appunto l'effetto triboelettrico a un puro effetto di contatto. Anzi taluno ha creduto di vedere così nelle esperienze di Hoorweg, attraverso la teoria di Helmholtz, una prova in favore dell'affinità tra effetto triboelettrico ed effetto Volta; e ciò a me pare eccessivo.

tra le due superficie perchè le cariche separatesi per vero strofinio, incapaci di mantenersi separate grazie a una differenza di potenziale attiva al semplice contatto avessero tempo e modo di ricombinarsi.

L'azione del prolungato contatto, l'azione dei raggi X furono nulle; alla separazione i due dischi risultarono carichi come in seguito a un breve contatto o in mancanza di raggi X. Al contrario, dischi di ugual vetro elettrizzati di segno opposto su due facce e fatti combaciare mediante queste, si scaricarono quasi completamente in pochissimi minuti, segno che le cariche affacciate di dischi isolanti ottenute per strofinio non sarebbero in grado di mantenersi separate qualora mancasse tra i due isolanti una equivalente forza elettromotrice di contatto.

Contro l'identità dei fenomeni di elettrizzazione per strofinio, per contatto, per urto, non credo possa portarsi altro argomento che il seguente: in vari casi si ha discordanza di segno tra le elettrizzazioni ottenute tra due dati corpi in seguito o al loro contatto, o al loro strofinio, o al loro urto (25) (58) (11) (45). Ma non è argomento di gran valore quando si pensi che fu anche spesso osservato un mutamento nel segno delle cariche col solo mutare delle modalità dell'attrito. Tutte queste discordanze di segno possono attribuirsi nel modo più naturale ad alterazioni che lo strofinio o l'urto producono sulle superficie <sup>(1)</sup>.

Oggi l'ipotesi che l'urto o lo strofinio contribuiscano alla elettrizzazione con qualche loro meccanismo speciale che non sia la semplice moltiplicazione dei punti di contatto, non può poggiarsi su sufficienti basi sperimentali, e si deve ritenere superflua. Conserviamo pure il nome di «triboelettricità» ma indipendentemente dal suo significato etimologico.

(<sup>1</sup>) In particolare Richards, in appoggio alla sua tesi che elettrizzazione per urto e per contatto sono fenomeni diversi, cita il caso del mercurio che elettrizza una bacchetta di vetro positivamente se poggiata su di esso, negativamente se battuta su di esso. La causa di questo fenomeno non è quella citata dal Richards (Perucca (37) (38)).

7. *Relazione tra effetto triboelettrico ed effetto Volta.* — E infine quale connessione esiste tra triboelettricità ed effetto Volta?

Occorre giungere a Gaugain (12) perchè finalmente sia gettato un ponte tra i due fenomeni, l'uno riguardante due conduttori, l'altro riguardante due corpi di cui uno almeno isolante. Mentre i suoi predecessori non erano riusciti a stabilire più di due o tre gradini di una scala triboelettrica dei metalli, Gaugain può finalmente, con un ingegnoso artificio, fare una serie triboelettrica dei metalli, e questa appare subito come del tutto analoga alla serie voltaica <sup>(1)</sup>.

Successivamente Macfarlane (28) completerà la serie triboelettrica dei metalli e darà risultati quantitativi; Shaw (50), Sanford (49), Vieweg (57) propongono anch'essi serie triboelettriche di metalli (Shaw ne elenca ben 20).

Ebbene, le discordanze tra queste varie serie triboelettriche di metalli, e le discordanze tra le varie serie voltaiche non sono più gravi delle discordanze che si riscontrano tra una serie triboelettrica e una serie voltaica <sup>(2)</sup>.

Sfruttando la lievissima conducibilità degli isolatori, J. J. Thomson (54) esegue l'esperienza dell'elettrometro a quadranti eterogenei, atta a mostrare l'esistenza dell'effetto Volta, sostituendo ai due quadranti metallici, due quadranti di isolanti eterogenei. Atteso un tempo sufficiente (fino ad alcuni giorni), il dispositivo pose in evidenza un effetto Volta tra isolatori e i segni delle cariche costituenti l'effetto Volta furono in ogni caso concordi con i segni delle cariche ottenute per strofinio.

---

(1) Per un errore di segno, analogo a quello di Volta a cui si è già accennato, Gaugain conclude che la serie triboelettrica è opposta a quella idroelettrica in cui « sono elettronegativi i metalli più ossidabili ».

(2) Anche qui, però, c'è una voce dissenziente: Coehn, Lotz e Curs (6) (7) nelle loro recenti esperienze triboelettriche *nel vuoto*, ordinano i metalli in serie triboelettrica del tutto inversa alla serie voltaica: il platino risulta elettropositivo rispetto allo zinco!

Il risultato ha meravigliato gli stessi autori che ne hanno tentato una giustificazione che però non attenua la stranezza del caso.

Queste esperienze ci impongono, più direttamente di ogni altra, la stretta dipendenza dei due fenomeni, e meriterebbero di essere riprese e generalizzate per l'interesse che esse presentano a questo scopo.

Citerò insieme le esperienze di Buff (1), Meyer (31), Christiansen (3), Knoblauch (23), le quali, sia pure attraverso la considerazione di conduttori di seconda classe, ci forniscono un numero notevole di casi in cui furono constatate influenze parallele di vari agenti sull'effetto triboelettrico e sull'effetto Volta.

Senza intermediario di conduttore di seconda classe, sia pure per il caso particolare dell'effetto triboelettrico di un metallo con un isolante, mi è stato possibile osservare (38) contemporanee modificazioni nel carattere voltaico e nel carattere triboelettrico del mercurio. Carattere triboelettrico (misurato dalla carica ottenuta per triboelettricità tra mercurio e un isolante invariabile di riferimento), e carattere voltaico (misurato dall'effetto Volta tra il mercurio e un metallo invariabile di riferimento), risultarono legati da una relazione praticamente lineare.

Questo risultato costituisce la più chiara e precisa prova sperimentale finora ottenuta dell'affinità tra i due fenomeni <sup>(1)</sup>.

Poichè ora è stabilita una relazione tra effetto Volta e termoionica, l'effetto Volta e l'effetto triboelettrico si collegano attraverso un fenomeno di termoionica, grazie ad alcune esperienze che J. J. Thomson (55) ha compiuto sulla dipendenza tra carattere triboelettrico di alcuni sali e la capacità che questi hanno ad emettere cariche elettriche in seguito al loro riscaldamento.

Le traversie subite dal problema dell'esistenza dell'effetto Volta in mancanza di umidità o nel vuoto, furono subite,

---

<sup>(1)</sup> Poichè l'alterazione del mercurio da me sfruttata risiedeva alla superficie mercurio/aria, queste mie esperienze provano che la localizzazione dell'effetto Volta deve essenzialmente venire stabilita nella superficie metallo/dielettrico (fig. 1) piuttosto che al contatto metallo-metallo.

sia pure in grado minore, dall'effetto triboelettrico; anche per questo possono citarsi esperienze che tenderebbero a dimostrarne l'inesistenza in mancanza di azione chimica (Wollaston (62)) o nel vuoto (Mc Clelland e Power (29)). Ma le più recenti esperienze di Coehn, Lotz e Curs (6) (7) assicurano l'esistenza dell'effetto triboelettrico nel vuoto. L'argomento di Coehn contro una relazione tra i due effetti, consistente nella mancanza di effetto Volta nel vuoto, si muta oggi, dopo i citati lavori della scuola di Millikan (32) e dopo le mie esperienze (39), in una nuova prova in favore.

Mentre Vieweg stabiliva la diversità del carattere triboelettrico di facce cristalline non equivalenti, esperienze da me tentate (43) alla ricerca di un'analogia diversità nel carattere voltaico di facce non equivalenti (cristalli di pirite) non davano alcun risultato. Ma, per la difficoltà delle esperienze, le quali invero avrebbero dovuto essere eseguite utilizzando facce fresche di sfaldatura, non credo che questo fatto, richiedente ulteriori conferme sperimentali, possa distoglierci dalla conclusione seguente: *effetto triboelettrico ed effetto Volta sono fenomeni in stretta relazione tra di loro.*

8. *L'origine dell'effetto triboelettrico.* — Una teoria sul meccanismo in base al quale vengono separate le cariche nell'effetto triboelettrico può essere facilmente proposta, perchè essa non è obbligata di dar ragione di leggi sperimentali triboelettriche le quali ci sono oggi quasi del tutto ignote. Ma per la stessa ragione è difficile proporre un meccanismo del fenomeno che non meriti il rimprovero di essere troppo arbitrario. Teorie della triboelettricità <sup>(1)</sup> ce ne sono varie, e appunto o troppo generiche o troppo arbitrarie.

---

(1) Nel senso di ipotesi sul meccanismo della separazione delle cariche. Teorie nel senso di deduzione matematica delle leggi sperimentali di dipendenza tra la carica ottenuta e la quantità dello strofinio (Riecke (46), Jones (22)), portano evidentemente ad una curva asintotica analoga a quella data dalle esperienze, ma non hanno alcun interesse dal punto di vista di questo lavoro.



È insostenibile la vecchia teoria di Wollaston (62) che fissava l'origine della separazione delle cariche in un fenomeno chimico nelle pellicole superficiali dei due corpi posti a contatto, perchè l'esperienza su cui Wollaston si basò (una macchina elettrostatica in un ambiente di anidride carbonica non funziona) fu più volte contraddetta. Del resto ricorderò di nuovo le esperienze nel vuoto di Coehn, Lotz e Curs.

Nel 1899 Liebenow (26) riprende la vecchia idea che la triboelettricità sia la conseguenza delle vibrazioni molecolari (o quasi) eccitate dall'attrito e, presupponendo perciò l'esistenza di notevoli riscaldamenti locali, propone, senza però aggiungere alcun dettaglio, di considerare la triboelettricità come un fenomeno di origine termoelettrica.

Secondo Frenkel (10) è l'attrito a liberare elettroni alla superficie di contatto tra i due corpi strofinati, elettroni che in maggior numero verrebbero captati dal corpo a potenziale intrinseco maggiore (elettronegativo); e analogamente Frenkel immagina che possano i raggi X servire alla liberazione degli elettroni permettendone così il passaggio dall'uno all'altro corpo secondo il valore dei potenziali intrinseci, producendo insomma la separazione delle cariche. Ma questo non è stato confermato nè da mie esperienze nè dagli interessantissimi risultati di Richards (45).

Infine Richards ammette che l'elettrizzazione per strofinio e quella per contatto siano identificabili, ma ritiene che l'urto possa cooperare, con una sua azione diretta, alla separazione delle cariche, per l'inerzia degli elettroni mobili che nell'urto verrebbero a schizzar via da un corpo verso l'altro.

Ma gli argomenti sperimentali addotti da Richards per distinguere tra elettrizzazione per urto e per contatto sono, come già si è detto, così facilmente interpretabili in altro modo, da non potersi considerare accettabile una ipotesi così ardita sulla efficacia dell'urto.

Restano i numerosi tentativi di immaginare un meccanismo della elettrizzazione per strofinio ridotta a pura elettrizzazione per contatto.

Dalla idea di Volta che ciascun corpo presenti una diversa affinità per il fluido elettrico, si va alla formulazione matematica di questa stessa idea fatta da Helmholtz (17), il quale in tale diversa affinità trova la ragione della formazione di un doppio strato alla superficie di contatto di due corpi eterogenei, cioè della separazione in potenza delle cariche elettriche, che appariranno poi distinte dopo l'allontanamento dei due corpi.

Riecke (46) vede la causa di questa separazione in una disuguaglianza nelle azioni elettromagnetiche che le cariche elettriche appartenenti all'un corpo esercitano sulle cariche positive o negative dell'altro corpo nei punti di contatto; questa asimmetria di azione darebbe luogo alla separazione delle cariche. Riecke non crede di insistere su come la sua teoria possa tener conto anche di una eventuale azione specifica dello strofinio.

Una non ben chiara causa dovuta al movimento termico nei punti di contatto di corpi eterogenei produrrebbe secondo Hoorweg (20) la separazione delle cariche.

Knoblauch (23) applica i concetti della teoria di Nernst anche alla triboelettricità, d'accordo in questo con lo stesso Nernst (23): durante il contatto si trovano contigue le pellicole superficiali dei due corpi ravvicinati; ciascuna ricca di ioni pervenutivi dal corpo sottostante; è senz'altro ammissibile che i coefficienti di ripartizione delle varie specie di ioni presenti nelle due pellicole non siano uguali tra di loro. Se ne deduce facilmente un accumulamento di cariche di un segno in una delle pellicole, quindi la formazione di un doppio strato alla Nernst, le cui due facce verranno a separarsi all'atto dell'allontanamento dei due corpi. Questa teoria sarebbe insostenibile come quella di Wollaston, se non si supponesse anche (Nernst (33), Coehn (5)), che la ripartizione di ioni presenti in due dielettrici a contatto, possa avvenire anche in assenza di pellicole superficiali gaseose, avvenga cioè negli strati superficiali di effettivo dielettrico.

Hesehus immagina che nei punti di contatto, per la diminuita tensione superficiale, venga a liberarsi da ciascuno

dei corpi un certo numero di elettroni, che tende a diffondersi nell'altro corpo; un maggior numero se ne libera dal corpo più denso il quale risulta dunque carico positivamente. Con il riscaldamento, dapprima il corpo più caldo risulta elettro-negativo perchè, dilatandosi, è diventato meno denso; ad una temperatura sufficientemente elevata la maggior facilità di svincolamento degli elettroni prende il sopravvento e il corpo risulta elettropositivo rispetto al carattere che esso ha alla temperatura ordinaria.

Lenard (24) suppone che le forze molecolari siano tali da orientare le molecole superficiali di un corpo, queste vengono così a costituire un doppio strato superficiale tutto, però, interno al corpo, e la cui faccia esterna è di regola negativa. Al contatto di due corpi, Lenard suppone la formazione di due doppi strati di senso concorde e con le facce intermedie (di segno opposto) praticamente combacianti; suppone ancora che delle tre distribuzioni elettriche che costituiscono questi due doppi strati, due giacciono in uno dei corpi, una giaccia nell'altro dei corpi. Nel movimento relativo dei due corpi (scorrimento, distacco) ciascun corpo porta con sè le distribuzioni elettriche ad esso interne; donde la separazione delle cariche. È elettropositivo il corpo cui compete rispetto al vuoto il doppio strato (normale, cioè con la faccia negativa verso l'esterno) più potente. Vedremo che è molto più plausibile il caso del tutto opposto.

E se poi si ammette una dipendenza tra la forza superficiale (di natura elettrica) che ha causato il doppio strato e la costante dielettrica, Lenard può anche giungere con la sua teoria alla legge di Coehn sulla triboelettricità.

A me pare, però, che il modo con cui Lenard giustifica l'esistenza di un doppio strato superficiale sia ben meno semplice e convincente di quello proposto poco dopo da Frenkel (10) al quale si è già fatto cenno, e che, in ultima analisi, si ritrova, sotto forma un po' diversa, anche nelle più recenti teorie sulla costituzione elettrica dei metalli.

Ancor meno soddisfacenti mi appaiono le ipotesi con cui altri fisici vollero dar ragione della triboelettricità: Jau-

mann (21) fa su di uno speciale vettore « intensità di flusso di deformazione » una ipotesi di non solenoidalità che gli permette di concludere che anche il vettore « spostamento » di Maxwell non solo non sia solenoidale, ma possa mutare col tempo la sua divergenza, almeno nei punti di contatto tra due fasi e in caso di loro moto relativo; naturalmente può dedurre che al contatto di due fasi può aversi per scorrimento di una sull'altra una separazione di cariche eteronome. Troppo semplice è l'ipotesi di J. J. Thomson (55) sulla separazione delle cariche triboelettriche; molto oscure mi appaiono le origini della triboelettricità supposte da E. Thomson (53) quindi non insisto.

Finalmente, dalle considerazioni teoriche più recenti di Coehn (5), Richards, Vieweg, Tagger, scaturisce già chiaramente che un meccanismo per la elettrizzazione per strofinio deve oggi tener essenzialmente conto, nei dielettrici, del potenziale di ionizzazione degli elettroni, (e forse degli ioni), che da questo dielettrico possono venire strappati (p. es. fotoelettricamente o termoionicamente). Con questo potenziale di ionizzazione (dello stato solido o liquido) è probabilmente collegata la costante dielettrica nel senso che presumibilmente i corpi a costante dielettrica maggiore hanno un potenziale di ionizzazione minore. Lungo le superficie a contatto di due corpi eterogenei lo spostamento di elettroni, corrisponderebbe a una diminuita energia di posizione delle cariche elementari negative, che svincolandosi (chi sa per quale ragione) nel corpo a potenziale di ionizzazione minore, vengono fermate dal corpo a potenziale di ionizzazione maggiore. La presenza nelle due fasi a contatto di ioni preesistenti (isolanti non perfetti, conduttori) apporta un ulteriore contributo alla separazione delle cariche e complica ancor più il fenomeno triboelettrico. Sarebbe questa la causa perturbatrice per cui Coehn ritiene che la sua legge non possa applicarsi che agli isolatori.

9. *Schema di una teoria unica per l'effetto triboelettrico e l'effetto Volta.* — In conclusione si può ritenere stabilito che

l'effetto triboelettrico è un fenomeno di elettrizzazione al contatto strettamente legato all'effetto Volta; si può ritenere stabilita l'esistenza almeno qualitativa di una serie triboelettrica; manca tuttora una soddisfacente immagine del meccanismo capace di produrre la triboelettricità.

Non tenterò di colmare questa lacuna, ma desidero mostrare come, sulla base di concetti generalmente accettati, si possano contenere in un unico quadro i due effetti, deducendone la relazione che li collega e suggerendo nuove basi per il loro studio.

Nessuno, a quanto mi consta, ha fatto notare che l'effetto triboelettrico si manifesta anche tra isolanti dotati di lieve conducibilità con la sola avvertenza che al crescere della lieve conducibilità cresce necessariamente la rapidità con cui è necessario distaccare i due corpi per ottenere la separazione delle cariche. In altri termini, piuttosto che stabilire che la triboelettricità si ha soltanto qualora dei due corpi a contatto uno almeno sia isolante, sarebbe più opportuno stabilire che la triboelettricità è un fenomeno generale che avviene alla separazione di due corpi anche se ambedue conduttori; in quest'ultimo caso l'effetto Volta, coadiuvato dalla conducibilità, maschera il fenomeno triboelettrico.

Ogni corpo, isolante o conduttore, solido o liquido, immerso nel vuoto, è fornito alla sua superficie di un doppio strato normale, di Frenkel, dovuto in ultima analisi alla minor massa degli elettroni rispetto alla massa degli ioni materiali. Sia  $\Phi_d = \varphi_i - \varphi_e$  il potenziale intrinseco del corpo  $d$  rispetto al vuoto, cioè il salto di potenziale  $\varphi_i - \varphi_e$  tra l'interno  $i$  del corpo e il vuoto  $v$  circostante.

Non è escluso che il potenziale intrinseco del doppio strato, che a parte l'interpretazione elettrostatica di Richardson si identifica col concetto di lavoro di estrazione di Corbino misurato in volts, misuri in ultima analisi un potenziale di ionizzazione degli atomi dello strato superficiale e quindi anche una specie di costante dielettrica superficiale del corpo; cadrebbe allora tra l'altre l'obiezione che può farsi (42) alla teoria di Frenkel di attribuire le proprietà di

un doppio strato ordinario a una doppia distribuzione discreta di cariche elementari le cui distanze sono dello stesso ordine dello spessore attribuito al doppio strato equivalente.

*Isolante/isolante.* — Al contatto di due isolanti  $a$ ,  $b$  si ha una compenetrazione dei due doppi strati e resta un doppio strato risultante; ammettiamo che esso corrisponda a un potenziale intrinseco  $\Phi_{ab}$  di  $a$  rispetto a  $b$  dato dalla

$$\Phi_{ab} = \Phi_a - \Phi_b.$$

Ammettiamo che, o già in seguito al contatto, o nel distacco dei due corpi (sarebbe del tutto inutile e arbitrario fare oggi una ipotesi in proposito <sup>(1)</sup>) il campo attivo nel

<sup>(1)</sup> L'ipotesi che sia

$$\Phi_{ab} = \Phi_a - \Phi_b \quad (1)$$

si collega con l'esistenza di una serie triboelettrica quantitativa.

Sarebbe interessante eseguire la seguente esperienza (fig. 4): affacciati i due dischi isolanti  $a$ ,  $b$  compresi tra i piatti  $C$ ,  $D$  di un condensa-

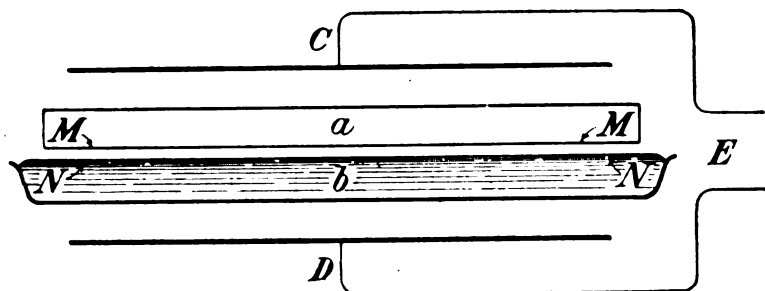


Fig. 4

tore, assicurata nelle condizioni iniziali la mancanza di campo elettrostatico tra  $C$  e  $D$ , si produca il contatto delle superficie  $MM$ ,  $NN$ . Se in seguito al contatto l'elettrometro  $E$  indicherà un campo elettrico tra  $C$  e  $D$ , potrà dedursi che le tre differenze di potenziale:  $V_{ab}$ ,  $\Phi_a$ ,  $\Phi_b$  non soddisfano alla

$$V_{ab} = \Phi_a - \Phi_b;$$

cioè il doppio strato al contatto  $a/b$  è stato alterato per effetto di una speciale azione di orientamento atomica o molecolare avvenuta alla

doppio strato risultante e corrispondente al salto di potenziale  $\Phi_{ab}$  costituisca una forza ionizzante capace di creare, a spese degli atomi o molecole presenti, ioni o elettroni liberi, e di dirigerli.

L'effetto triboelettrico deve allora attribuirsi senz'altro alla separazione (che persiste anche al distacco) degli ioni eteronomi così prodotti, ottenuta per effetto del campo agente nel doppio strato risultante: *i dielettrici si ordinano dunque in serie triboelettrica secondo l'ordine crescente dei loro potenziali intrinseci.*

A misura del carattere triboelettrico di ciascun dielettrico  $d$  serve il suo potenziale intrinseco  $\Phi_d$  e

$$T_{ab} = \Phi_b - \Phi_a$$

in valore e segno può assumersi a misura dell'effetto triboelettrico che  $a$  produce con  $b$  ( $a$  è elettropositivo se  $\Phi_a$  è minore di  $\Phi_b$ ); vale la legge delle tensioni.

superficie di contatto, o addirittura per la avvenuta separazione di ioni eteronomi (atti essenzialmente a diminuire  $V_{ab}$ ).

Se l'esperienza desse un risultato positivo, mostrando l'esistenza di questo campo elettrostatico dovuto al contatto di due dielettrici, cioè di un nuovo tipo di *effetto Volta* che potremmo dire di *prima specie*, sarebbero possibili dunque due ipotesi:

1) Indipendentemente da ogni formazione di ioni, e quindi di separazione di cariche, il doppio strato risultante non ha per potenza la risultante delle potenze componenti a causa di una alterazione mutua di  $\Phi_b$  e  $\Phi_a$ ; la validità della (1) e quindi di una serie triboelettrica quantitativa dovrebbe essere posta in dubbio.

2) Il solo contatto dà già luogo alla separazione di ioni eteronomi che si renderà manifesta al distacco sotto forma di effetto triboelettrico.

Ma se l'esperienza desse risultato negativo, cioè se questo *effetto Volta di prima specie* non esistesse, occorrerà concludere non solo che la (1) è valida, ma che inoltre la separazione di ioni che costituisce l'effetto triboelettrico avviene *al distacco* delle due superfici  $MM$ ,  $NN$ .

Ancora nel caso di un risultato negativo, la teoria della tensione superficiale di Frenkel porterebbe allora a collegare con una relazione semplice le tensioni superficiali rispetto al vuoto di due dielettrici p. es. liquidi  $a$ ,  $b$  e la tensione superficiale alla superficie liquida  $a/b$ .

Si è detto come le misure di Coehn e quelle più recenti di Richards e di Tagger inducono appunto a esprimere l'effetto triboelettrico con una formula del tipo:

$$Q = C \cdot (K_a - K_b)$$

ove  $K_a$  e  $K_b$  sono valori caratteristici delle due sostanze poste a contatto. Secondo le idee su esposte,  $K_a$  e  $K_b$  dovrebbero essere proporzionali ai potenziali intrinseci dei dielettrici cui si riferiscono.

*Metallo/metallo.* — Due metalli nel vuoto hanno anch'essi due potenziali intrinseci  $\Phi_a$  e  $\Phi_b$  dovuti agli elettroni sia legati che liberi, e che si manifestano sotto forma di equivalenti lavori di estrazione di un elettrone. Posti a contatto per parte delle loro superficie (fig. 1) si costituisce anche qui il doppio strato risultante col salto di potenziale  $\Phi_{ab} = \Phi_a - \Phi_b$ , e, se ne fosse possibile l'immediato distacco prima che la conducibilità elettrica entri in giuoco, anch'essi darebbero luogo a un effetto triboelettrico (come si riesce a osservare nei semiconduttori) ordinandosi in serie triboelettrica secondo l'ordine crescente dei loro potenziali intrinseci. L'effetto triboelettrico si presenta quindi come una proprietà generale dei corpi, isolanti o conduttori. Ma gli elettroni liberi presenti nel metallo a potenziale intrinseco minore colmano in un attimo il doppio strato risultante in  $CC$  (fig. 1) e lo annullano; manca ancora l'effetto Volta. Poi un'ondata di elettroni prosegue fino alla superficie  $NN$  del metallo elettronegativo, e così si formano le distribuzioni superficiali di cariche elettriche eteronome su  $MM$ ,  $NN$  necessarie perchè sia costante il potenziale elettrostatico in ogni punto interno di ciascun metallo; ora l'effetto Volta elettronico <sup>(1)</sup> è nato. E intanto un doppio strato di diffusione dovuta alla diversa concentrazione  $n_a$ ,  $n_b$ , degli elettroni

---

<sup>(1)</sup> Esistente anche nel vuoto in mancanza di gas e di azioni chimiche, e che potremmo dire di *seconda specie* se l'esperienza ci avvertisse dell'esistenza dell'*effetto Volta di prima specie*.



liberi nei due metalli si è formato al contatto  $CC$  generando il salto di potenziale da  $a$  a  $b$ :

$$\frac{KT}{e} \log \frac{n_a}{n_b} \quad (2)$$

che ci è manifestato dall'effetto Peltier, e contribuendo a sua volta, in piccolissima parte, all'effetto Volta definitivo.

È la teoria di Richardson sull'effetto Volta. La legge delle tensioni trova la sua validità nel fatto che l'espressione

$$\Phi_m + \frac{KT}{e} \log n_m$$

caratteristica di ciascun metallo  $m$  deve assumersi a misura del carattere voltaico di questo per rispetto al vuoto, e la differenza

$$V_{ab} = \left( \Phi_b + \frac{KT}{e} \log n_b \right) - \left( \Phi_a + \frac{KT}{e} \log n_a \right)$$

dà l'effetto Volta  $V_{ab}$  tra due metalli  $a$  e  $b$ . A causa dell'esiguità del termine (2), *i metalli si ordinano in serie voltaica secondo l'ordine crescente dei loro potenziali intrinseci.*

*Metallo/isolante.* — Nel caso di un metallo  $a$  e di un isolante  $b$  di potenziali intrinseci  $\Phi_a$  e  $\Phi_b$  rispettivamente, è ancora il valore  $\Phi_{ab} = \Phi_a - \Phi_b$  che determina il carattere elettropositivo ( $\Phi_{ab} < 0$ ) o elettronegativo ( $\Phi_{ab} > 0$ ) del metallo rispetto all'isolante. Sicchè *nella serie triboelettrica i metalli si distribuiscono tra gli isolanti nell'ordine dei potenziali intrinseci crescenti, cioè secondo la serie voltaica.*

Dati i valori dei potenziali intrinseci dedotti nei metalli e negli isolatori mediante le frequenze limite fotoelettriche, si comprende come metalli e isolanti vengano a trovarsi frammisti nella serie triboelettrica. Non è punto giustificata la meraviglia di Shaw (50), e di Coehn (5) di fronte al fatto che i metalli così ricchi in elettroni liberi non siano tutti all'estremo elettropositivo della serie triboelettrica.

La presenza di elettroni liberi in una sola delle due fasi a contatto non permette più di assicurare che il doppio strato

risultante verrà dagli elettroni annullato, nemmeno nel caso di un metallo elettropositivo rispetto al dielettrico.

*I conduttori di seconda classe.* — Il caso del contatto tra conduttori di seconda classe e dielettrico, è simile al precedente; è difficile dire di più finchè ci è ignota la natura e l'origine degli ioni ottenuti nella triboelettricità, in particolare il loro coefficiente di ripartizione tra le due fasi in contatto, ma è più che mai improbabile che ioni (e non elettroni) siano capaci di colmare un doppio strato di Frenkel.

Infine il caso del contatto tra due conduttori di seconda classe e quello del contatto tra un metallo e un elettrolito, permettono di collegare la teoria precedente alla ben nota e feconda teoria di Nernst. Anche in questi due ultimi casi in seguito al contatto si ha in definitiva un effetto Volta, ma il fenomeno primo è costituito a mio parere dalla formazione di un doppio strato risultante alla superficie del contatto; e questo doppio strato per proprio conto darebbe origine ad un effetto triboelettrico al distacco, quanto mai complicato e mascherato dalla presenza di vari tipi di ioni caratterizzati ciascuno da una propria mobilità in ciascuno dei due corpi a contatto e da un proprio coefficiente di ripartizione. Nulla a priori può dirsi sul segno e sul valore del doppio strato definitivo se non che la legge delle tensioni non ha più modo di essere rispettata. La separazione di cariche che può ottenersi alla rottura del contatto non soltanto non è più semplicemente governata dal valore e dal segno del potenziale intrinseco  $\Phi_{ab} = \Phi_a - \Phi_b$  ma può addirittura essere in disaccordo con questo anche nel segno.

\* \* \*

Ho terminato e ho già detto troppo. Dopo aver dichiarato l'inutilità di una teoria della triboelettricità allo stato presente delle nostre conoscenze, ho finito col proporre una teoria anche io. Possa almeno servire come ipotesi di lavoro. Esperienze occorrono, che confermino quantitativamente la validità generale della legge delle tensioni per gli isolanti;

che cerchino una relazione tra carattere triboelettrico e carattere fotoelettrico o termoionico delle superficie dei corpi isolanti <sup>(1)</sup>, che confermino ed estendano le relazioni tra le proprietà triboelettriche e la tensione superficiale. E si noti che queste relazioni si presentano appunto come le più logiche perchè cercano di collegare tra di loro varie proprietà superficiali dei corpi.

Le ricerche in questo campo sono certamente difficili perchè è difficilissimo assicurarsi della costanza delle proprietà superficiali dei corpi <sup>(2)</sup>, ma è compito non indegno dei fisici del nuovo secolo di gettare finalmente la luce sull'oscuro fenomeno millenario dal quale, grazie all'opera meravigliosa di Volta, è sorta tutta la poderosa elettrologia di oggi.

---

<sup>(1)</sup> I risultati ottenuti in questo campo sono ancora molto scarsi e frammentari.

<sup>(2)</sup> Queste superficie, in fin dei conti, si alterano per la stessa azione triboelettrica e certamente si alterano coll'impiego pur così frequente di mezzi ionizzanti per la loro scarica.

## ESTRATTO DALLA SERIE TRIBOELETTICA

DI H. F. VIEWEG (14)

(Le ultime due colonne contengono i valori presumibili delle durezza e delle costanti dielettriche).

*Estremo elettropositivo*

|            |                         |             |                             | costante<br>dielettrica | durezza      |
|------------|-------------------------|-------------|-----------------------------|-------------------------|--------------|
| Serpentino | $H_4 Mg_3 Si_2 O_9$     | monoclino   | —                           |                         | $3 \div 4$   |
| Topazio    | $(AlOH)_2 Si O_4$       | rombico     | 001                         | 6,4                     | 8            |
| Topazio    | "                       | "           | $\bar{0}01$                 |                         |              |
| Mica       | $K H_2 Al_3 (Si O_4)_3$ | monoclino   | 001                         | $7,1 \div 7,7$          | $2 \div 3$   |
| Vetro      | silicati                |             |                             | $5 \div 10$             | 6            |
| Calcite    | $Ca C O_3$              | esagonale   | $1\bar{1}00$                | $7,5 \div 8,7$          | 3            |
| Calcite    | $Ca C O_3$              | esagonale   | $11\bar{1}0$                |                         |              |
| Aragonite  | $Ca C O_3$              | rombico     | 001                         | 7                       | $3,5 \div 4$ |
| Barite     | $Ba S O_4$              | rombico     | 110                         | $7 \div 10$             | $3 \div 3,5$ |
| Barite     | $Ba S O_4$              | rombico     | 001                         |                         |              |
| Quarzo     | $Si O_2$                | esagonale   | $1\bar{1}00$                | $4,4 \div 5$            | 7            |
| Quarzo     | $Si O_2$                | esagonale   | $\bar{1}101$ o $1\bar{1}01$ |                         |              |
| Fluorite   | $Ca F_2$                | monometrico | 111                         | 6,8                     | 4            |
| Fluorite   | $Ca F_2$                | monometrico | 100                         |                         |              |
| Gesso      | $Ca S O_4 \cdot 2H_2 O$ | monoclino   | 010                         | 5                       | 2            |
| Gesso      | $Ca S O_4 \cdot 2H_2 O$ | monoclino   | $0\bar{1}0$                 |                         |              |
| Celestina  | $Sr S O_4$              | rombico     | 001                         | 8,3                     | $3 \div 3,5$ |
| Ortoclasio | $K Al Si_3 O_8$         | monoclino   | 001                         | —                       | 6            |
| Anidrite   | $Ca S O_4$              | rombico     | —                           | 6                       | $3,5 \div 4$ |
| Berillo    | $Be_3 Al_2 Si_6 O_{18}$ | esagonale   | $1\bar{1}00$                | $6 \div 7,8$            | $7,5 \div 8$ |
| Ceralacca  | —                       |             |                             | $5 \sim$                |              |
| Blenda     | $Zn S$                  | monometrico | 110                         | 8                       | $3,5 \div 4$ |
| Solfo      | S                       | rombico     | —                           | $3,5 \div 4,5$          | 2            |
| Gomma      | —                       |             |                             | 2,5                     | $< 1$        |

*Estremo elettronegativo*

## BIBLIOGRAFIA

1. BUFF H. - « Lieb. An. », 114, p. 257, 1860.
2. BÜHL A. - « An. der Phys. », 80, p. 137, 1926.
3. CHRISTIANSEN C. - « An. der Phys. », 1894-1897.
4. COEHN A. - « An. der Phys. », 64, p. 217, 1898.
5. COEHN A. - « Ergeb. der ex. Wissen. », 1, p. 175, 1922.
6. COEHN A. e CURS A. - « ZS. für Phys. », 29, p. 188, 1924.
7. COEHN A. e LOTZ A. - « ZS. für Phys. », 5, p. 242, 1921.
8. COEHN A. e RAYDT U. - « An. der Phys. », 30, p. 777, 1909.
9. DAGUIN P. A. - *Traité de Phys.*, 3<sup>o</sup> vol., Paris, 1861, p. 101.
10. FRENKEL J. - « Phil. Mag. », 33, p. 297, 1917.
11. FRITSCH H. - « An. der Phys. », 5, p. 143, 1878.
12. GAUGAIN J. M. - « An. de chim. et phys. », 6, p. 25, 1865.
13. GAUGAIN J. M. - « An. de chim. et phys. », 6, p. 41, 1865.
14. GUTHRIE F. - « Chem. News », 41, p. 131, 1880.
15. HAÜY R. J. - « An. de chim. et phys. », 8, p. 383, 1818.
16. HEINTZ W. - « An. der Phys. », 49, p. 305, 1843.
17. HELMHOLTZ H. - « An. der Phys. », 7, p. 337, 1879.
18. HESEHUS N. - « Jour. der russ. phys. chem. Ges. », 32, p. 58, 1900;  
33, p. 1, 77, 1901; 34, p. 1, 1902; 35, p. 575, 1903.
19. HESEHUS N. - « Phys. ZS. », 2, p. 750, 1901.
20. HOORWEG J. L. - « An. der Phys. », 11, p. 133, 1880.
21. JAUMANN G. - « An. der Phys. », 19, p. 893, 1906.
22. JONES W. M. - « Phil. Mag. », 29, p. 261, 1915.
23. KNOBLAUCH O. - « ZS. für phys. Chem. », 39, p. 225, 1902.
24. LENARD P. - « An. der Phys. », 47, p. 463, 1915.
25. LIBES A. - *Trattato di fisica*, 3<sup>o</sup> vol., Firenze, 1815, p. 171.
26. LIEBENOW C. - « An. der Phys. », 68, p. 316, 1899.
27. LODGE O. - « Phil. Mag. », 49, p. 381, 1900.
28. MACFARLANE A. - « Proc. Roy. Soc. Edin. », 1883-84, p. 412.
29. MC. CLELLAND J. A. e POWER C. J. - « Proc. Irish Acad. », 34,  
p. 40, 1918.
30. MELANDER G. - « Phys. ZS. », 8, p. 700, 1907.
31. MEYER G. - « An. der Phys. », 40, p. 259, 1890.
32. MILLIKAN R. A. e suoi allievi - « Phys. Rev. », 1914-1921.
33. NERNST W. - *Traité de Chim. Gén.*, 2<sup>o</sup> vol., Paris, 1923, p. 415.
34. OWEN M. - « Phil. Mag. », 17, p. 457, 1909.

35. PECLET E. — « An. de chim. et phys. », 57, p. 337, 1834.
36. PELLAT H. — « An. de chim. et phys. », 24, p. 22, 1881.
37. PERUCCA E. — « N. Cim. », 21, p. 34, 1921.
38. PERUCCA E. — « N. Cim. », 22, p. 55, 1921.
39. PERUCCA E. — « N. Cim. », 23, p. 105, 1922.
40. PERUCCA E. — « N. Cim. » 23, p. 127, 1922.
41. PERUCCA E. — « Atti Ac. Sc. Tor », 57, p. 81, 541, 1922.
42. PERUCCA E. — « N. Cim. », 25, p. 209, 1923.
43. PERUCCA E. — « Atti Ac. Sc. Tor. », 61, p. 634, 1926.
44. RANKINE O. — « Proc. Phys. Soc. Lon. », 36, p. 430, 1924.
45. RICHARDS H. F. — « Phys. Rew. », 22, p. 122, 1923.
46. RIECKE E. — « An. der Phys. », 3, p. 414, 1878.
47. RIECKE E. — « An. der Phys. », 42, p. 477, 1891.
48. RIESS P. — « An. der Phys. », 160, p. 589, 1877.
49. SANFORD F. — « Phys. Rew. », 12, p. 130, 1918.
50. SHAW P. E. — « Proc. Roy. Soc. Lon. », 94, p. 16, 1918.
51. SHAW P. E. — « Nat. », 118, p. 659, 1926.
52. TAGGER J. — « Phys. ZS. », 28, p. 365, 1927.
53. THOMSON E. — « Jour. Am. Inst. El. Eng. », 41, p. 342, 1922.
54. THOMSON J. J. — « Proc. Roy. Soc. Lon. », 25, p. 169, 1876.
55. THOMSON J. J. — « Proc. Camb. Soc. », 14, p. 105, 1905.
56. THOMSON W. — « Proc. Soc. Manchester », 2, gennaio 1862.
57. VIEWEG H. F. — « Jour. of Phys. Chem. », 30, p. 865, 1926.
58. VOLPICELLI P. — « Atti Ac. Pont. Nuovi Lincei », 12, p. 375, 1859.
59. VOLTA A. — Ed. Naz. Opere, 1° vol., p. 135.
60. VOLTA A. — Ed. Naz. Opere, 3° vol., p. 6.
61. VOLTA A. — Ed. Naz. Opere, 3° vol., p. 175, nota; 4° vol., p. 289, Didattica, passim.
62. WOLLASTON W. H. — « Phil. Trans. Lon. », 91, p. 427, 1801.

---

COTTON: Farei osservare che il Sig. Dubois ha studiato gli effetti della temperatura sull'effetto Volta (*Comptes Rendus* 1927). Egli misura l'influenza della temperatura sull'effetto Volta cambiando su un punto essenziale la tecnica adoperata fino a questo momento. Scalda prima un metallo e poi lo mette in presenza dell'altro, invece di farli scaldare tutti e due insieme. In queste condizioni trova una influenza enorme della temperatura sull'effetto Volta. Sarebbe interessante vedere se anche in questo caso le variazioni nel carattere voltaico sono accompagnate da

variazioni concordi nel carattere triboelettrico del metallo, come Perucca ha trovato pel mercurio.

PERUCCA: Si tenga conto però che nell'effetto triboelettrico necessariamente la superficie viene alterata a causa dell'esperienza, mentre nell'effetto Volta questa difficoltà è girata perchè non si tocca la superficie dei metalli. Nel caso del mercurio, grazie al suo stato liquido questa difficoltà è sormontata anche per la triboelettricità, ed a ciò attribuisco l'esito felice delle esperienze.

COTTON: Infatti, se lo strofinio altera lo strato superficiale, i due fenomeni possono presentare comportamento diverso.

# La théorie photoélectrique de la vision.

par

M. P. Lasareff - Moscou

Dans ma communication je voudrais donner un aperçu des travaux exécutés dans mon Institut durant vingt ans et concernant la théorie photoélectrique de la vision. Je donne dans ma communication l'exposition de la théorie de la vision périphérique au cours de laquelle on ne perçoit pas de couleurs. La théorie de la vision centrale ou de la vision colorée ne représente qu'une modification de la théorie de la vision incolore.

Dans ma théorie j'admets que la vision périphérique dépend de la destruction photochimique du pigment sensible, colorant des bâtonnets et portant le nom de pourpre visuel <sup>(1)</sup>.

Je suppose ensuite que la vitesse de cette réaction comme toutes les réactions photochimiques est proportionnelle à l'énergie absorbée. En même temps d'après mon hypothèse se produit l'autre réaction restituant le pigment décomposé et étant une réaction de premier ordre.

MM. Nernst et Loeb ont démontré que ce sont des ions

---

(<sup>1</sup>) Voir les travaux de A. KÖNIG - « Gesam. Abhandl. zur physiolog. Optik. », p. 338, Leipzig, 1903. — J. v. KRIES, « Abhandl. zur Physiol. der Gesichtsempfindung », Heft 1, p. 1, Leipzig, 1897. — W. TRENDELENBURG, « Zeitschr. f. Psychologie und Physiologie der Sinnesorg. », 37, p. 1, 1904. — P. LASAREFF, *Recherches sur la théorie ionique de l'excitation*, p. 81, Moscou, 1918; le même livre en russe: 1916. — P. LASAREFF, *Jonentheorie der Reizung*, p. 13, Bern und Leipzig, 1923.



qui produisent l'excitation des nerfs. Les expériences de M. Stschodro ont démontré que des matières colorantes pendant leur décomposition photochimique donnent des substances ionisées.

L'apparition des ions au cours de la réaction photochimique dans le pourpre visuel a été démontrée par moi et mes collaborateurs MM. Belikov et Hamburtsev.

Nous pouvons donc admettre que les ions se produisant au cours de l'éclairage dans le pourpre visuel provoquent l'excitation des nerfs optiques.

Si la concentration de ces ions atteint une certaine limite les nerfs optiques reçoivent l'excitation.

Si  $C$  est la concentration du pourpre visuel au moment  $t$ ,  $C'_1$  la concentration des ions se produisant sous l'action de la lumière,  $K$  la constante de l'absorption du pourpre visuel,  $J$  l'intensité de la lumière provoquant la réaction photochimique, nous pouvons exprimer nos hypothèses par une équation

$$\left. \begin{aligned} \frac{dC'_1}{dt} &= \alpha_1 K J C - \alpha_2 C'_1 \\ C'_1 &= C'_0 - C \end{aligned} \right\}; \quad (1)$$

$\alpha_1$  et  $\alpha_2$  sont des constantes de la réaction, et  $C'_0$  la quantité de pourpre qui peut exister au moment  $t$  dans l'obscurité.

L'intégration de l'équation 1 donne le resultat suivant

$$C'_1 = \frac{\alpha_1 K J C'_0}{\alpha_1 K J + \alpha_2} + M e^{-(\alpha_1 K J + \alpha_2)t}; \quad (2)$$

si avec le  $t = 0$ ,  $C'_1 = 0$ , nous recevons

$$C'_1 = \frac{\alpha_1 K J C'_0}{\alpha_1 K J + \alpha_2} \left( 1 - e^{-(\alpha_1 K J + \alpha_2)t} \right); \quad (2a)$$

si l'excitation atteint le seuil,  $C'_1$  doit être égale à une concentration liminaire  $A$  et nous avons

$$A = \frac{\alpha_1 K J C'_0}{\alpha_1 K J + \alpha_2} + M e^{-(\alpha_1 K J + \alpha_2)t}$$

ce qui donne des conditions physiques pour l'existence de l'excitation minimum.

La constante  $M$  dépend des conditions de l'expérience comme nous l'avons vu (voir 2a).

Nous avons donc la possibilité de comparaison de la théorie et de l'expérience.

En supposant l'existence de différentes conditions de l'expérience on peut obtenir de différentes formes de la solution de l'équation (1). Si l'éclairage est continué

$$C'_1 = A = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} K J C; \quad (3)$$

$K J C$  est l'énergie absorbée et par conséquent, si l'énergie absorbée par le pourpre de la rétine reste constante, les concentrations des ions et par conséquent les sensations sont identiques. Ce résultat est pleinement confirmé par l'expérience.

Si le temps d'action de la lumière est très court (0,01 bis 3 sec.) nous obtenons que

$$J \cdot t = a + bt \quad (4)$$

$$a = \frac{2A}{\alpha_1 K [2C'_0 - A]} \text{ et } b = \frac{2A \alpha_2}{\alpha'_1 K [2C'_0 - A]}.$$

Dans l'intervalle de 0,01 à 3 sec. la formule a été confirmée dans mon Institut par Mme Fedorova, Mme Gruschetska, MM. Schechtmann et Deriaguine.

Si seulement  $t$  est très petit (0.001 sec.) on obtient l'accroissement d'énergie  $Jt$  nécessaire pour produire l'excitation.

On observe le fait pareil au cours de l'excitation des nerfs avec un courant électrique de courte durée.

À partir d'une certaine durée on doit prendre pour l'excitation l'énergie du courant plus grand qu'on ne le calcule d'après la théorie.

Il est connu que l'œil, exposé pour quelque temps à l'action des rayons lumineux, perd sa sensibilité. Au contraire la sensibilité de l'œil augmente après un séjour pro-

longé dans l'obscurité. Ce changement de la sensibilité a reçu le nom de l'adaptation.

D'après des formules données plus haut on voit que la sensibilité  $E$  qui est égale à  $\frac{1}{J}$  où  $J$  est l'éclairage produisant une sensation minimum, s'exprime ainsi

$$E = \frac{1}{J} \frac{\alpha_1 K}{\alpha_2 A} \cdot C.$$

Nous voyons que  $E$  varie avec la variation de la concentration du pourpre visuel et par conséquent la destruction du pourpre sous l'action de la lumière et la restitution dans l'obscurité sont des causes de l'adaptation.

On peut faire de simples suppositions sur la restitution du pourpre visuel. D'après notre hypothèse, confirmée par les expériences ultérieures, il se décompose et se restitue suivant des lois de la réaction monomoléculaire. De ces admissions on peut déduire une équation qui exprime le changement de la sensibilité avec le temps de séjour dans l'obscurité.

Nous obtiendrons

$$E = E_0 (1 - M e^{-\alpha_3 t})$$

$E_0$  et  $\alpha_3$  sont des constantes et  $M$  varie de 0 à 1 quand l'intensité de l'éclairage produisant l'adaptation préalable varie de 0 à  $\infty$ .

Cette équation a été déduite par moi en 1914.

Les expériences qui existaient à cette époque dans la littérature n'ont pas donné la coïncidence avec la formule théorique et nous avons entrepris dans mon Institut une série d'expériences avec l'adaptation. Nous avons démontré que si l'éclairage est très intense et produit des images successives nous n'obtenons pas de coïncidence avec la théorie. Au contraire si l'éclairage préalable est assez faible on observe une coïncidence parfaite avec la théorie (voir Fig. 1).

En même temps nous avons développé la théorie de l'adaptation avec un éclairage préalable intense et nous

avons démontré que la sensibilité  $E$  est dans ce cas exprimée par la formule

$$E = E_0 \frac{1 - e^{-\alpha_1 t}}{1 + b e^{-\beta t}},$$

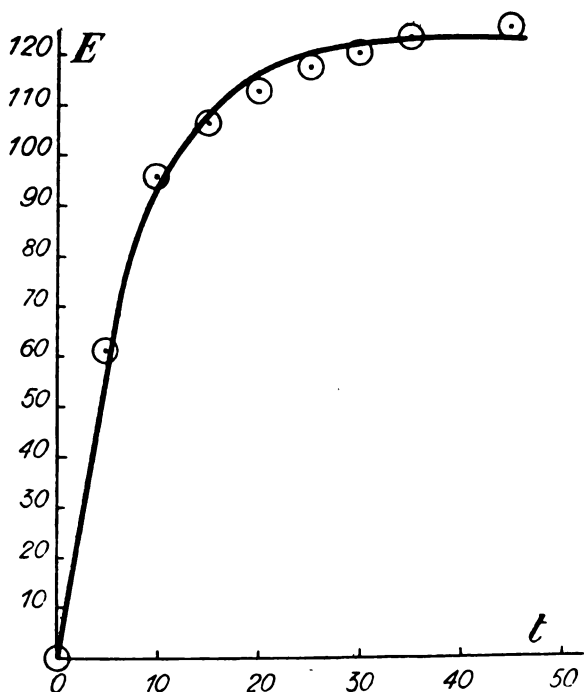


Fig. 1

$b$  et  $\beta$  étant des constantes. Avec cette formule la coïncidence des expériences est très bonne (voir Fig. 2).

Dans la théorie nous avons considéré seulement des phénomènes se produisant sur la périphérie. La coïncidence parfaite de la théorie et des expériences montre que les centres nerveux, qui n'entrent pas dans nos calculs, doivent avoir un rôle insignifiant. L'adaptation représente la fatigue de l'organe de la vision; nous avons donc dans nos expériences sur l'adaptation une preuve indirecte de l'absence de la fatigue des centres nerveux au cours de leur action.

L'importance de cette conclusion nous a forcé d'entreprendre des expériences directes avec l'excitation de l'œil par le courant électrique. Dans ce cas les ions qui excitent le nerf optique sont des ions existant dans l'œil. Si les centres et les nerfs ne peuvent pas être fatigués la sensibilité électrique de l'œil reste la même au cours de l'adaptation.

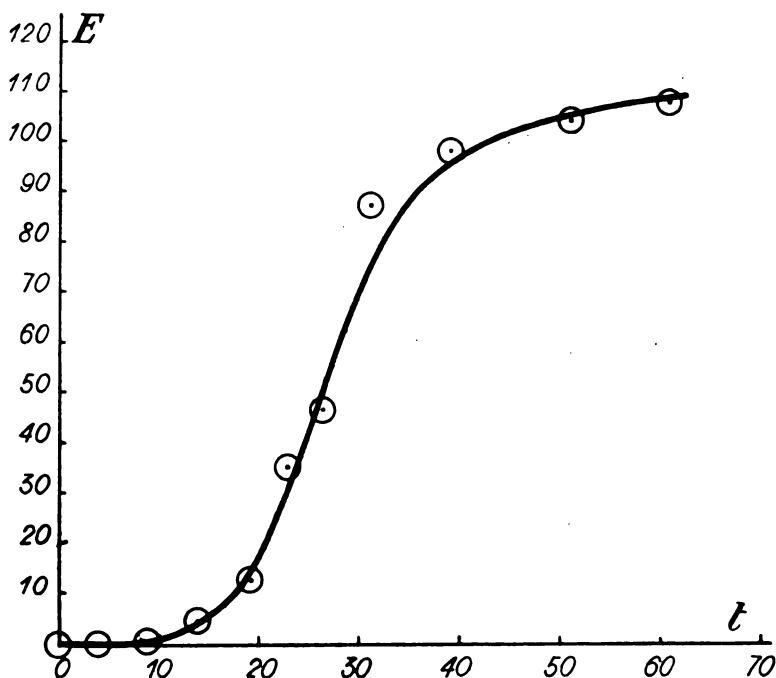


Fig. 2

Les expériences ont démontré que tandis que la sensibilité de l'œil pour les excitations lumineuses varie de 1 à 100.000, la sensibilité électrique reste la même.

On peut donc conclure que les centres nerveux ne peuvent pas être fatigués directement.

Les expériences ont démontré que chez les personnes jeunes (de 16 à 30 ans) le coefficient  $\alpha_3$  est très peu variable, chez les vieillards (80 ans), toutes les autres conditions gardés, la vitesse dépendant de  $\alpha_3$  reste la même tandis que

la valeur maximum de la sensibilité  $E_0$  devient plusieurs fois plus petite que chez les personnes jeunes.

En calculant avec précision  $E_0$  on peut démontrer que  $E_0$  est proportionnelle au nombre de bâtonnets sensibles à l'excitation et situés sur l'unité de surface. Nous savons qu'on observe la diminution de l'acuité visuelle chez les vieillards, ce qui peut dépendre également de la diminution du nombre des bâtonnets sensibles sur l'unité de surface. On voit que la théorie de l'adaptation est en parfait accord avec les expériences sur l'acuité visuelle.

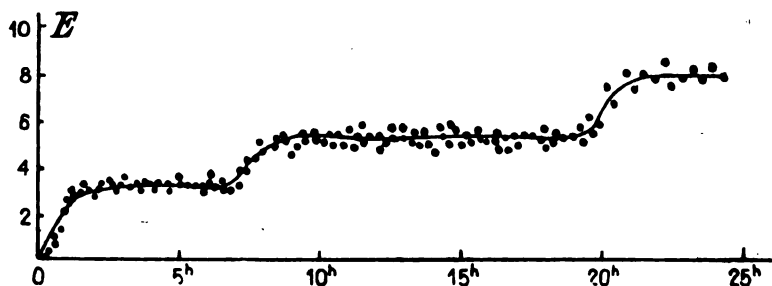


Fig. 3

Pour résoudre précisément la question sur l'ordre de la réaction se produisant au cours de l'adaptation, il faut ou directement mesurer avec la méthode cryoscopique le nombre des molécules avant et après l'éclairage, ou on peut employer une méthode indirecte subjective. Par la première méthode M. Achmatov a démontré que le nombre des molécules reste le même après la réaction photochimique.

Par une méthode subjective, on peut résoudre la même question, si on étudie la variation de la sensibilité durant un temps très long (par exemple 12-24 heures). Cette méthode a été employée dans mon Institut par M. Popov et M. Achmatov qui ont démontré que durant 6 heures la coïncidence de la formule monomoléculaire et des expériences est parfaite. Si le temps de l'adaptation dépasse cette limite on observe des sauts brusques de l'adaptation (Achmatov) (voir Fig. 3). On peut penser que ces sauts dépendent des changements de la sensibilité des centres.

De l'autre côté la sensibilité des centres étudiée par la méthode de l'excitation électrique des nerfs, montre une variation lente continue avec une période de 24 heures et avec un maximum à 2 h. et un minimum à minuit (Tsvetkov) (voir Fig. 4).

Nous avons étudié jusqu'à présent des procédés se produisant dans l'œil durant l'action de la lumière continue dont l'intensité est constante. Nous voulons finir notre

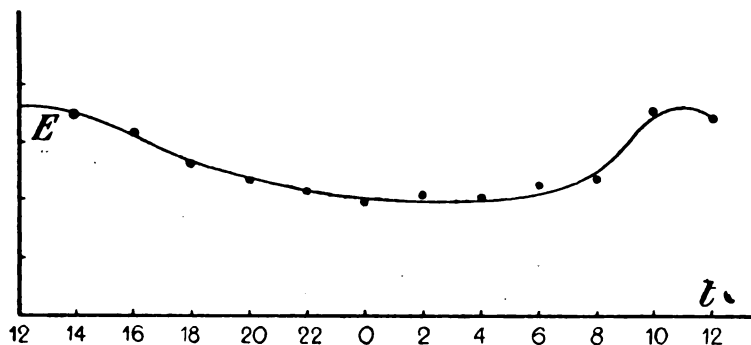


Fig. 4

communication avec l'étude des cas quand l'intensité varie périodiquement d'après la loi

$$J = J_0(1 - \sin nt)$$

où  $J_0$  est une constante et  $n$  est la fréquence. Après l'intégration de l'équation fondamentale de la photochimie du pourpre, on obtient

$$C'_1 = \frac{\alpha_1 K J_0}{\alpha_2} \cdot C + \frac{\alpha_1 K J_0 C}{\sqrt{n^2 + \alpha^2}} \cdot \sin(nt - \varphi);$$

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{n}{\alpha_2}.$$

Avec une fréquence  $n$  suffisamment grande, la concentration des ions  $C'_1$  et par conséquent les impressions obtenues d'une source de lumière à variations périodiques et d'une source de la lumière continue sont les mêmes quand

les quantités d'énergie pendant une période de variation sont égales.

Nous arrivons ainsi à la loi, que Talbot a découverte expérimentalement.

Nous pouvons facilement déterminer la limite où l'impression périodique devient continue.

Pour cela supposons qu'à ce moment l'amplitude de la concentration des ions est une fonction déterminée de la fréquence. Nous pouvons écrire

$$\Delta C'_1 = \frac{\alpha_1 K J_0 C}{\sqrt{n^2 + \alpha_2^2}} = f(n)$$

ou 
$$f(n) \sqrt{n^2 + \alpha_2^2} = \alpha_1 K J_0 C.$$

On peut choisir pour la fonction  $f(n)$  des formes différentes :

si nous admettons que  $f(n) = R \frac{e^{pn}}{\sqrt{n^2 + \alpha_2^2}}$  ( $R$  et  $p$  constantes) nous obtiendrons l'expression

$$R e^{pn} = \alpha_1 K J_0 C$$

ou

$$p n \lg e + \lg R = \lg J + \lg \alpha_1 K C,$$

qui est précisément l'expression trouvée empiriquement par M.M. Ives et Allen, parce que  $C$  reste constante au cours des expériences.

Nous pouvons prendre l'autre relation entre  $\Delta C'_1$  et  $n$  et admettre que  $f(n) = R e^{pn}$ , nous obtiendrons la relation

$$R \frac{e^{pn}}{\sqrt{n^2 + \alpha_2^2}} = \alpha_1 K J_0 C$$

ou si on fait la substitution  $C = C_0 (1 - e^{-\alpha_1 t})$  pour introduire l'état de l'adaptation de l'œil, nous avons

$$\frac{R e^{pn}}{\sqrt{n^2 + \alpha_2^2}} = \alpha_1 K J_0 C_0 (1 - e^{-\alpha_1 t}).$$

Cette formule donne des résultats excellents non seulement pour la vision périphérique, mais aussi pour la vision



centrale et est la base de la photométrie des sources inégalement colorées (Flimmerphotometrie. O. Polimanti).

Je veux finir ma communication par l'indication suivante.

Si tout ce que nous avons exposé plus haut est vrai nous devons attendre que le cerveau reçoit les excitations seulement par les organes des sens.

Des expériences ont en effet démontré que l'éloignement complet des excitations extérieures produit toujours l'état inconscient, pareil au sommeil.

Il est intéressant d'indiquer que c'est Volta qui le premier en 1800 a appliqué l'ouverture et la fermeture du courant comme excitateurs pour le nerf optique et la conclusion que j'ai indiqué sur l'absence de la fatigue des centres peut être directement démontrée par la méthode de Alessandro Volta.

---

M. WOOD: I would describe to Mr. Lasareff an experiment to show that the «dark accomodation» of the retina, as a whole, is not destroyed locally by intense illumination. A tube of paste-board 30 cms. long and 3 cms. in diameter is closed at one end with an opaque screen perforated with a hole 2 or 3 mms. in diameter. If the open end of the tube is held to the eye and pressed well into the socket so as to exclude all light and the tube directed to a uniformly and well lighted back ground, with both eyes open one sees the small circle of light (the hole in the screen) many times brighter than the back ground on which it is viewed, though both images have the same intrinsic intensity on the two retinas.

M. LASAREFF: L'expérience intéressante de Mr. Wood peut être expliquée de la manière suivante. L'adaptation ne se produit pas indépendamment dans chaque point de la rétine, mais tous les points d'une surface définie et bornée doivent avoir au moment donné le même état d'adaptation.

Si seulement un point  $A$  de cette surface  $S$  est éclairé l'adaptation de  $A$  doit dépendre de l'état de  $S$ . Si par conséquent deux

points correspondants des deux yeux sont entourés: l'un point (*A*) par l'espace non éclairé, et l'autre (*B*) par la surface éclairée l'adaptation de *A* doit être plus grande que celle de *B* et si la même source de la lumière éclaire *A* et *B*, la décomposition du pigment et par suite la sensation correspondante doit être au point *A* plus grande qu'au point *B*.

La connexion indiquée des points différents d'une surface doit être réalisée par les conducteurs nerveux.

Ensuite dans l'expérience de M. Wood peuvent jouer le rôle des procédés se produisant à la frontière des parties éclairées et non éclairées (*Kontrasterscheinung von Helmholtz*).



# Nuove ricerche di fotoelettricità

L. Amaduzzi - Parma.

## I. - GENERALITÀ.

È noto come il selenio, corpo semplice affine allo zolfo e al tellurio, possa assumere diverse aggregazioni molecolari che sono ancora mal definite, e che furono variamente e successivamente additate da diversi sperimentatori.

In alcune di esse, il selenio è cristallino e mostra di variare di resistenza al variare della illuminazione (diminuisce la resistenza col crescere della illuminazione: sensibilità positiva).

La constatazione di questa variabilità fu fatta dapprima dal May, l'aiuto di Smith alla stazione telegrafica di Valentia, e venne poi ben presto confermata con una serie di esperienze eseguite con cura ed i cui risultati furono comunicati dallo Smith il 12 febbraio 1873 alla Società degli Ingegneri Telegrafisti di Londra.

Ma si riconobbe che l'idea di Smith non era del tutto felice inquantochè la intensità della corrente alla quale il selenio dà adito è estremamente variabile nel passare dal buio alla luce.

Chiameremo l'indicato fenomeno provocato dalla luce, *effetto foto-elettrico di conducibilità* od anche *effetto May-Smith*.

Oltre che dal *Se* esso viene presentato da molte altre sostanze. Così il tellurio possiede una certa sensibilità alla luce, che però è circa mille volte minore di quella del *Se* (Adams, 1875).

Sino a poco tempo addietro non si conosceva nel selenio

sensibile che un comportamento a sensibilità positiva. Ma poi Pochettino e Trabacchi ebbero a constatare la possibilità di raggiungere una varietà di selenio che invece di sentire l'azione della luce alla maniera solita la sente in modo opposto (sensibilità negativa).

Dopo di loro Brown, Crum e Riess ebbero analoghe manifestazioni, per quanto il *selenio anomalo di Riess* (così questi chiama la singolare varietà da lui ottenuta) non sembri della stessa natura delle preparazioni corrispondenti di Pochettino e Trabacchi e anche di quelle realizzate da Brown e da Crum.

Il selenio disposto in guisa che sia facile mostrare in esso la proprietà ora indicata viene a costituire col proprio sostegno una *cellula* o *cella*.

Al fine di ottenere che la resistenza di una cellula a selenio abbia un valore non troppo elevato, e la luce vi possa produrre l'effetto massimo, conviene soddisfare alle tre condizioni principali seguenti:

Gli elettrodi debbono essere il più che possibile estesi nelle parti prospicienti, il più che possibili vicini, e debbono comprendere uno strato molto sottile di selenio.

Da ciò le varie forme di cellule intese a soddisfare nella maniera migliore queste condizioni ed a raggiungere quindi il maggior grado di sensibilità. Son troppo note perchè qui debbano venire nuovamente descritte.

Tempo addietro ebbi l'idea di raggiungere una facile realizzazione di cellula a selenio coll'adattare o meglio coll'incorporare uniformemente, mentre avveniva la trasformazione di selenio amorfo isolante in selenio cristallino debolmente conduttore, nel selenio stesso delle particelle fortemente conduttrici, le quali facessero come da ponticelli per un più facile passaggio della corrente. Bisognava però che questi ponticelli fossero costituiti da materiale non atto a reagire in alcun modo col selenio, specialmente durante il processo termico di trasformazione. Per eliminazione dei vari metalli, tutti attaccabili dal selenio fui portato a pensare alla grafite. E per tal modo realizzai presto una prepa-

razione sensibile di selenio su una lastrina di steatite, della quale detti succinta relazione in una Nota all'Accademia delle Scienze di Bologna (« Rend. Acc. Bologna », Anno Accad. 1925-26).

Siffatto dispositivo mentre presentava l'incomparabile vantaggio di una facile preparazione offriva insieme anche la possibilità non trascurabile di variarne gradualmente e facilmente entro certi limiti la resistenza.

Il comportamento foto-elettrico del selenio dette a questo corpo larga applicazione e fornì campo vasto di speranze per la soluzione di seducenti problemi; ma interessò molto anche sotto il punto di vista della giusta interpretazione dell'intimo meccanismo del fenomeno in se stesso di una variazione della resistenza per effetto di illuminazione.

Le idee affacciate a tal fine sono indicate con molta larghezza di citazioni bibliografiche dal Riess in una sua pregevole monografia sul selenio. Ne enumera otto, con indicazione di criteri di distinzione, che peraltro appariscono, insieme alle relative considerazioni alquanto discutibili.

Fra le varie idee mi permetto d'insistere sulla seguente.

Nel 1908 in un rapporto sugli *elettroni nei metalli* da me fatto al Congresso di Firenze della Società Italiana per il progresso delle Scienze (pubblicato integralmente solo nel 1912) parlando dell'intervento degli elettroni nel processo di conducibilità elettrica dei corpi, emisi l'opinione che l'aumento di conducibilità elettrica del selenio provocato dalla luce fosse dovuto ad un effetto Hallwachs interno il quale liberando dalle molecole del corpo elettroni, li avrebbe messi in circolo sotto l'azione della differenza di potenziale applicata agli estremi del corpo sensibile.

Nel 1909 Pfund in un suo interessante lavoro emise l'idea di una risonanza che la luce eccitatrice determinerebbe nell'atomo del selenio, una risonanza per la quale potrebbero liberarsi elettroni atti così ad aumentare il numero dei veicoli dell'elettricità e quindi la conducibilità.

Io stesso in una nota letta all'Accademia delle Scienze di Bologna il 16 gennaio 1910 relativa all'effetto Halwachs

nel selenio cristallino, ebbi a ribadire il mio concetto di un vero e proprio effetto Hallwachs interno, cercando anche di giustificare, senza ipotesi sussidiarie assai discutibili come aveva fatto Pfund nella sua idea della risonanza, la non concordanza fra curva di sensibilità e curva di assorbimento del selenio in funzione della lunghezza di onda della luce investitrice.

Chr. Riess nel 1911 riemise come sua l'ipotesi di un effetto elettronico interno senza citarmi, per la qual cosa io dovetti far breve rivendicazione di priorità sulla *Phys. Zeits.*. In seguito poi, nella sua già citata e per tanti punti pregevole monografia, il Riess citò il mio lavoro; ma mi duole di dover dichiarare che, forse per colpa mia, egli non ha ben capito il mio pensiero, che invece fu ben capito da altri.

Indirettamente fece accenno in tempi più recenti al meccanismo intimo del fenomeno fotoelettrico del selenio il Padoa, per ragioni che qui è opportuno indicare e riportare con qualche larghezza giacchè più oltre dovremo richiamarle.

Nella moderna teoria della valenza basata sui processi elettrochimici, si ritiene che nella formazione dei composti in cui gli elementi sono legati per valenze principali, e che il Padoa chiama salini, abbia luogo il passaggio di uno o più elettroni dall'atomo elettropositivo a quello elettronegativo con formazione di ioni la cui esistenza è d'altra parte avvalorata dalla conducibilità elettrolitica in corpi cristallini come  $\text{Ag I}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$  ed altri, e dalla spettroscopia di alta frequenza che permette di dedurre in certi casi il numero degli elettroni contenuto negli atomi e quindi rilevare se questi sono allo stato neutro, oppure ionizzati.

Non è così dei composti intermetallici. Le valenze ordinarie non servono per essi a spiegare i rapporti stechiometrici. Per essi si è ammessa l'ipotesi che i composti fra metalli si formino per valenze secondarie. Tale ipotesi è ora quasi generalmente ammessa.

Il Padoa, dopo aver messo in rilievo lo speciale carattere di alcuni elementi, come l'arsenico, l'antimonio e qualche

altro, che sembrano godere del privilegio di comportarsi in modo duplice, e cioè con caratteri metallici oppure metalloidici, ha studiato i composti fra un metallo, lo stagno, ed uno di questi elementi, l'arsenico, ed è pervenuto a risultati che gli sembrano avere una portata d'indole generale. Per lui, dato lo speciale carattere che si chiamerebbe anfotero, dell'arsenico, gli arseniuri, se non tutti, almeno in parte, debbono essere dei corpi intermedi fra quelli salini ed i composti metallici. Più generalmente pensa che nei processi di combinazione chimica, come in molti altri, natura non facit saltus; che cioè debbano esistere molti composti di carattere intermedio, i quali possiedono ad un tempo il carattere salino e quello metallico.

Ammesso questo ne consegue che in un solfuro o arseniuro, come quelli indicati sopra, deve esistere un equilibrio tra atomi neutri e ioni, equilibrio spostabile intanto con variazioni di temperatura.

Esperienze da lui appositamente istituite hanno avvalorato fortemente la sua ipotesi.

Il Padoa da ciò incoraggiato, nella nota citata osserva inoltre — e questo è quanto qui più interessa — che vi sono poi altri fatti numerosi i quali potrebbero trovarsi in relazione con quelli qui descritti. Ad esempio il comportamento del selenio. Se è possibile — egli dice — come è stato dimostrato, l'esistenza dell'idrogeno allo stato di ione negativo, è logico ammettere, negli elementi a carattere intermedio, la uguale possibilità. Ed allora vi sarebbero nel selenio cristallino molecole  $\text{Se}_2$  (o più complesse) polarizzate, e la loro dissociazione ionica e l'equilibrio fra la forma ionica e quella elettricamente neutra spiegherebbero le variazioni della conducibilità sotto l'azione della luce, ed altri fatti ancora. Ed aggiunge: « Questi modi di vedere potrebbero facilmente accordarsi con le ipotesi emesse in proposito da Amaduzzi e da Pfund e così pure con le osservazioni di B. Marc sugli equilibri fra la forma conduttrice e non conduttrice del selenio ».

L'idea di attribuire il comportamento del selenio ad uno



effetto Hallwachs interno trovò larga adesione e la maggior parte di coloro che negli ultimi tempi ebbero ad occuparsi dell'effetto Smith nel selenio ed in altri corpi a comportamento analogo, la adottarono e la caldeggiarono.

Le nuove vedute elettriche, la odierna teoria della costituzione della materia, in una colla considerazione stessa del posto occupato dal selenio nel sistema periodico, danno forti argomenti in suo appoggio.

Essa peraltro trovò anche oppositori autorevoli e fra questi il Pochettino che in un lavoro da lui pubblicato sin dal 1912 sostenne non potere essa almeno da sola, spiegare il comportamento del selenio.

Le ricerche delle quali qui riferisco e delle quali già detti qualche notizia nell' « Elettricista » del 1926 e del 1927 mi sembrano tali da dar ragione al Pochettino ed insieme anche a me.

Dirò una volta per tutte che in queste ricerche ho seguite tutte quelle avvertenze che sono consigliate dalle ormai antiche trattazioni sull'effetto May-Smith nel selenio; particolarmente quelle che vengono suggerite dai fenomeni di stanchezza e di inerzia.

I fatti sperimentali sono raccolti nello studio del quale dò in questa Nota succinta relazione, e da me effettuato sul comportamento dei preparati già indicati, costituiti da impasti di selenio con grafite e di zolfo con grafite. I procedimenti sperimentali usati sono quelli soliti da tutti seguiti in questo genere di ricerche.

Le misure delle quali in questo lavoro dò riferimento vennero effettuate con lampada ad arco e con lampade ad incandescenza da 25, da 200 e da 500 candele.

Ho limitato per ora il campo di indagine allo studio dell'azione della luce bianca e di cinque brevi campi colorati contigui costituenti nel loro complesso la luce bianca. Usando la luce bianca interponevo fra lampada e preparato una vaschetta prismatica in vetro con faccie parallele contenente soluzione di allume di rocca al fine di intercettare le radiazioni termiche.

Per assoggettare le preparazioni a radiazioni di vario colore mi valse di filtri già noti ed usati la cui accurata preparazione debbo all'Istituto chimico diretto dal Prof. M. Padoa, che cordialmente ringrazio, ed il cui controllo quanto all'ambito delle lunghezze d'onda di una lampada ad arco nera, da essi lasciate passare, venne fatto nel mio laboratorio con uno spettroscopio a due prismi.

I filtri usati dei quali conoscevo i coefficienti di assorbimento mi permettevano di usare i seguenti campi spettrali:

|                | Lunghezze<br>d'onda $\mu\mu$ | Inter-<br>vallo | Energia in u. arb, |           | Coeff. di<br>assorbimento |
|----------------|------------------------------|-----------------|--------------------|-----------|---------------------------|
|                |                              |                 | totale             | che passa |                           |
| Rosso .....    | 722-607                      | 15              | 234577             | 230470    | 0,98                      |
| Giallo .....   | 607-567                      | 40              | 68432              | 4790      | 0,07                      |
| Verde .....    | 567-480                      | 80              | 85053              | 7878      | 0,09                      |
| Azzurro .....  | 480-420                      | 60              | 20868              | 11654     | 0,56                      |
| Violetto ..... | 420-380                      | 40              | 1880               | 1880      | 1,00                      |

Come si vede non si potrebbe avere una migliore contiguità delle varie regioni spettrali insieme ad una minore estensione delle singole regioni ricostituenti nel complesso quasi l'intero ordinario campo bianco.

La cognizione dei coefficienti di assorbimento per i vari filtri, ottenuta con misure termoelettriche, insieme a quella della ripartizione nelle varie regioni della energia della luce bianca possono dare adito a fare confronti fra la azione a parità di energia delle singole regioni spettrali e quella di tutta la luce bianca conoscendo la relazione di dipendenza della sensibilità pura dal valore dell'illuminazione; comunque la cosa si può assumere come valore di semplice indicazione.

Lo stesso dicasi per il confronto della azione delle varie radiazioni nelle quali si suddivide la radiazione bianca, e poi per il confronto della azione complessiva della luce bianca con quella delle costituenti varie regioni spettrali sperimentate.

Per la valutazione dell'effetto prodotto dalla luce sul selenio e corpi analoghi ho ritenuto opportuno e comodo

onde fissare nettamente le idee, definire e considerare, oltre al consueto effetto foto-elettrico, le varie caratteristiche seguenti, suggerite anche dalla circostanza che la variazione della intensità della corrente prodotta dalla luce sul selenio e corpi analoghi non è in genere la medesima se il corpo era precedentemente alle condizioni di illuminazione considerata, in condizione di oscurità ovvero d'illuminazione, e se, in queste ultime condizioni, soggetto ad un valore piuttosto che ad un altro di illuminazione.

Chiamerò *sensibilità fotoelettrica pura* ( $S_p$ ) di un preparato per un determinato illuminamento  $l$  il rapporto fra la variazione dell'intensità di corrente ( $i_l$ ) che la illuminazione con quella luce determina e la intensità di corrente ( $i_b$ ) circolante nel preparato quando è nell'oscurità:  $S_p = \frac{i_l - i_b}{i_b}$ .

Può essere positiva o negativa a seconda che si abbia un aumento od una diminuzione dell'intensità di corrente.

Dire che un preparato ha in determinate condizioni e per un certo illuminamento la sensibilità pura di 0,08 equivale a dire che l'intensità di una corrente lanciata nel preparato aumenta di 8 centesimi del suo valore nel passaggio diretto dalla oscurità alla luce.

In fondo questo elemento, se non si identifica, corrisponde in certo senso all'effetto fotoelettrico nel senso ordinariamente inteso.

Analogamente considererò una *sensibilità fotoelettrica impura* ( $S_i$ ) definita dallo stesso rapporto che definisce  $S_p$ , salvo che l'elemento  $i_l$  che vi figura rappresenta in esso l'intensità della corrente circolante sul preparato al momento in cui subirà un illuminamento  $l$ , risultato di un graduale processo di aumento o di diminuzione di illuminamento.

Chiamerò *sensibilità fotoelettrica assoluta* in un determinato intervallo di illuminazione di un processo crescente o decrescente regolarmente la differenza fra i valori della intensità di corrente corrispondenti agli illuminamenti estremi.

Chiamerò *sensibilità fotoelettrica media* ( $S_m$ ) in un deter-

minato intervallo d'illuminamento di un processo crescente o decrescente regolarmente, il rapporto fra sensibilità fotoelettrica assoluta in quell'intervallo e la differenza fra i valori degli illuminamenti estremi.

Chiamerò semplicemente *sensibilità fotoelettrica attuale* all'illuminamento  $l$  in un determinato processo d'illuminazione crescente o decrescente regolarmente, la derivata della intensità di corrente rispetto all'illuminamento, vale a dire il limite del rapporto definiente la sensibilità fotoelettrica relativa in un determinato intervallo di illuminazione comprendente l'illuminamento  $l$ , quando questo intervallo tende verso lo zero. Potrà essere positivo o negativo a seconda. La rappresenterò con  $S_{a,l}$ . Sarà  $S_{a,l} = \frac{di}{dl}$ .

Non può ammettersi a priori alcuna relazione determinata fra quest'ultima sensibilità alla illuminazione  $l$ , la sensibilità pura per la medesima illuminazione  $l$  e le corrispondenti sensibilità impure, data la influenza che su una azione fotoelettrica hanno le precedenti vicende subite dal corpo sensibile.

Gli elementi definiti potranno riferirsi ad una determinata lunghezza d'onda di radiazione incidente, o ad un intervallo spettrale compreso fra due determinate radiazioni estreme, o a tutte le radiazioni; nel quale ultimo caso si potrà il termine sensibilità qualificare per ogni elemento coll'aggettivo *integrale*.

## II. — ESPERIENZE SULL' EFFETTO MAY-SMITH NELLA GRAFITE

Sebbene la grafite, considerata sotto un particolare aspetto, abbia in un lavoro di T. M. Lowkry fornita la denominazione, del resto alquanto discutibile, di conducibilità grafiteica in opposizione a quella di conducibilità metallica, così da mostrare per lo meno la necessità di particolari indagini su tutto ciò che possa influenzare un siffatto particolare tipico processo di conduzione, non ho trovato nella letteratura scientifica alcuna ricerca sulla variazione della sua condu-

cibilità elettrica per illuminazione. Intorno al carbonio in genere risulta soltanto l'indicazione che Tainter trovò sensibile il nero fumo e che Gudden e Pohl, attivi ricercatori nel campo della fotoelettricità, hanno rinvenuta una conducibilità fotoelettrica nel diamante, la quale peraltro si stanca ma si riattiva coll'infrarosso.

Si poteva da un lato pensare, che, se nessuno parlava di sensibilità della grafite, mentre eran noti risultati positivi col nero fumo e col diamante, la grafite non avesse sensibilità alcuna, e dall'altro si poteva ritenere che essendo stata riscontrata nel nerofumo dovesse essa pure presentarla; per quanto queste sensibilità fotoelettriche siano molto legate agli stati allotropici, e il nerofumo (pur costituito secondo Debye da piccolissimi cristalli di grafite) è stato allotropico diverso da quello della grafite (l'uno, per giunta, contenendo idrogeno che non contiene l'altro).

Ho creduto bene quindi procedere a qualche indagine diretta per stabilire se la grafite presenta una sensibilità fotoelettrica di tipo Smith.

Ne ho disposto uno strato uniforme di circa  $\frac{1}{2}$  mm. su una lastrina rettangolare di vetro, ho sovrapposto ad essa nelle regioni estreme due strisce metalliche di ottone che da una parte sporgevano abbondantemente dalla lastrina di vetro e portavano ciascuna un serrafilo, ed ho coperto il tutto con altra lastra di vetro tenendo poi il sistema in stretta compagine mediante due opportuni morsetti.

Colla grafite i risultati sono questi: che con piccola estensione e con luce non molto forte non si avverte alcuna sensibilità, ma con illuminamento bianco e molto intenso di 50000 lux si nota per una distesa quale fu sperimentata lunga 25 mm. (distanza fra gli elettrodi) e larga 40 mm. una sensibilità pura di 0,025.

Procurai di stabilire quale relazione intercede fra la sensibilità pura del materiale ed il valore dell'illuminamento al quale il materiale viene assoggettato; e dalle mie misure è risultato che si può con buona approssimazione ritenere la *sensibilità proporzionale alla radice quadrata dell'illumina-*

mento. Tali altre serie di misure darebbero una proporzionalità della sensibilità non alla radice quadrata dell'illuminamento bensì ad una radice di indice leggermente superiore a 2, ma non costante.

In linea generica, anche prescindendo dalla legge più sopra esposta di dipendenza fra sensibilità pura ed illuminamento, tenendo conto dei coefficienti di assorbimento dei vari filtri si può asserire a prima vista che la massima azione è esercitata dalle radiazioni gialle.

Ed apparisce anche subito che *le azioni determinate singolarmente dalle varie regioni spettrali costituenti la luce bianca non si sommano nella azione della luce bianca stessa, ma sembrano pur tutte, nello stesso senso, mutuamente disturbarsi.*

Determinando col calcolo quale sarebbe la azione di tutta la energia appartenente alle varie regioni spettrali come ripartizione della intera energia appartenente alla sorgente si arriverebbe a risultati che permetterebbero di pensare a due massimi, uno principale nel giallo ed uno molto secondario nel violetto.

Riferendosi — sempre col calcolo — a pari energia per tutte le radiazioni, la bianca e le costituenti, si troverebbero risultati i quali direbbero che a pari energia il massimo d'azione si esercita dalla radiazione violetta, con due massimi, uno principale, nel violetto, e l'altro secondario nel giallo. Coincidenza singolare: Le posizioni di massimo si manterrebbero immutate, solo che si scambierebbero i valori assoluti dei massimi medesimi.

### III. — ESPERIENZE SULL' EFFETTO SMITH IN MISCELE SELENIO-GRAFITE.

1. *Processo di preparazione, e forma delle celle.* — Preparata una miscela nelle proporzioni ponderali volute di selenio in polvere e di grafite pure in polvere, la collocavo alla superficie di una lastra ben levigata di steatite o di pietra ollare, che avevo riscaldata sino alla temperatura di fusione del selenio. Lasciavo fondere il selenio, e con uno spatolino di

vetro agitavo la miscela spargendola contemporaneamente ed uniformemente sulla superficie della steatite. Terminavo poi questa ultima operazione col far scorrere sulla sostanza fusa il manico cilindrico in vetro dello spatolino. Così ottenevo per la preparazione una superficie piana e regolare.

Mettevo poi tutto entro una stufa già riscaldata a 100-120 gradi, indi lasciavo gradatamente raffreddare sino alla temperatura ambiente.

La superficie esteriore del sottile strato di selenio-grafite anche dopo solidificazione di questo presentava un aspetto di buona uniformità e ad andamento ben piano, ma qualora avessi desiderata una regolarità maggiore ed una grande levigatezza ricorrevo alla azione di spianamento, quale, eccellente sino alla specularità, poteva darmi l'uso di carta allo smeriglio.

Ottenuta la preparazione sensibile occorreva procedere all'adattamento degli elettrodi per la realizzazione definitiva di una vera e propria cellula.

Un procedimento spedito che ho largamente usato è stato quello di abbracciare trasversalmente con due fascie rettangolari fra loro parallele, (piegate stabilmente ad andamento di prisma rettangolare con sezione un poco più grande di quella della lastra di pietra ollare avente sovrapposta la sostanza sensibile, e traversate in corrispondenza di una delle due faccie più larghe da due viti di pressione), la lastra ricoperta dal materiale sensibile che si voleva assoggettare a studio.

A queste due fascie che potevano mettersi a distanza più o meno grande fra loro, erano applicati un serrafilo per ciascuna e il sistema, così formato, vera e propria cellula, poteva includersi con un galvanometro nel circuito di un conveniente generatore di corrente, ed assoggettarsi all'azione della luce.

La pietra ollare ha debolissima conducibilità cosicchè l'effetto della luce si manifestava bene anche se le viti di pressione degli elettrodi destinate a far sì che questi tocchino interamente la preparazione sensibile andavano colle loro punte a contatto della pietra ollare dalla parte opposta a quella ove si trovava lo strato di selenio e grafite, tuttavia

per ricerche accurate ritenni opportuno interporre fra la lastra di pietra ollare e le punte delle viti una lastrina di vetro.

La distanza degli elettrodi poteva variare a volontà, naturalmente entro i limiti dell'estensione del preparato, cosicchè di questo si poteva assoggettare ad esperienza quella estensione, che, per ragione della ricerca interessava, o che per la sensibilità dello strumento galvanometrico si rendeva necessaria.

Un altro dispositivo di cella da me usato ha la preparazione sensibile ancora su lastra di pietra ollare, ma con superficie esteriore ben levigata sino alla specularità mediante carta a smeriglio.

Un elettrodo è adattato ad una estremità della preparazione, costituito da una fascia rettangolare metallica munita di viti di pressione come quelle dell'altro dispositivo descritto. Il secondo elettrodo è costituito da un sistema a fascia metallica che vien fissato all'altro estremo della preparazione ma che porta contro alla faccia di questa un sistema mobile a vite micrometrica terminante con un cilindretto appianato lungo una sua generatrice, tenuto compresso contro alla preparazione da una conveniente molla e con disposizione parallela al primo elettrodo perchè trasversale alla lastra sensibile. Tal cilindretto costituisce il secondo elettrodo, e mediante la vite micrometrica alla quale è fissato può allontanarsi con continuità più o meno dal primo elettrodo fisso.

Il tutto, previo adattamento di lastrine di vetro sotto alle viti di pressione delle fascie rettangolari adattate alla preparazione, è messo dentro una scatola contenente paraffina fusa che si lascia poi solidificare.

Agli elettrodi indicati sono saldati fili metallici opportuni con serrafile ed il tutto può mettersi ben costretto entro una scatola.

Ecco i principali risultati ottenuti dalle mie esperienze:

1º) Constatata una influenza della illuminazione su una miscela preparata con proporzioni dei due costituenti scelti a caso, ho ritenuto opportuno ricercare il comporta-



mento di miscele varie fra selenio e grafite, tutte però preparate col medesimo procedimento; al fine di scoprire eventualmente come colla composizione si modifichi la sensibilità di siffatte preparazioni.

Dirò in proposito quale premessa, che, come fu sempre osservato da tutti i precedenti osservatori, l'identico ed anche contemporaneo processo di preparazione di più cellule non garantisce di una perfetta identità di caratteristiche fisiche per le cellule medesime, nel senso che se qualitativamente esse possono mostrare un comportamento analogo, non possono in generale ritenersi equivalenti sotto il punto di vista qualitativo.

Sperimentando con quattro preparazioni che contraddistinsi rispettivamente con le lettere *a*, *b*, *c*, *d*, ed i cui rapporti ponderali fra grafite e selenio erano espressi dai numeri:

$$\frac{1}{6} \quad \frac{1}{3} \quad \frac{2}{3} \quad 1$$

ho trovato condizioni di optimum per la sensibilità nella preparazione (*c*).

2°) Come le ordinarie cellule a selenio, questi preparati selenio-grafite presentano talvolta anomalie di comportamento che ben difficilmente si possono spiegare e che si mostrano inattese in un preparato mentre non si riscontrano in altro preparato di caratteristiche eguali. Cito un caso.

La corrente lanciata nella preparazione e sulle prime di intensità relativamente grande (con 120 volta e colla resistenza di 8000 ohm oltre a quella della preparazione si aveva un' intensità di 0,6 milliampères) diminuì rapidamente sino ad un certo valore (0,4 milliampères) per sostare e poi iniziare nuova diminuzione sino a 0,2 milliampères. Dopo aver interrotto il circuito lo si chiuse nuovamente e si notò ancora diminuzione della corrente. Facendo ciò ripetutamente si finì per raggiungere un valore per la corrente valutabile a mezza piccola divisione, così che si rese necessaria la sostituzione al milliamponometro di un galvanometro a riflessione.

Tale comportamento non saprei spiegarmi altrimenti che coll' intervento di impurità, alla maniera suggerita dal Jaffé per i suoi liquidi isolanti; così anche da pensare con lui ad una specie di purificazione elettrica mediante le successive azioni della corrente.

3. — Ritrovo anche per queste preparazioni ciò che sempre fu visto per le ordinarie cellule a selenio e cioè che:

1°) l'aumento di conducibilità per l'illuminazione ed il successivo diminuire coll'oscurità richiedono un certo tempo che varia da preparazione a preparazione ed in generale al variare delle condizioni dell'esperienza, come l'intensità ed il colore della luce agente;

2°) la velocità con la quale si effettua la diminuzione della resistenza è maggiore della velocità con la quale si effettua il recupero, e queste velocità sembrano diminuire durante lo svolgimento del fenomeno. In una prima fase la variazione è rapida ed in una seconda molto lenta.

4. — Per il selenio è stato in genere trovato che non vien seguita la legge di Ohm in quanto al crescere della tensione applicata la resistenza diminuisce.

Orbene anche per questi preparati selenio-grafite si verifica nettamente la stessa cosa.

5. — Questi preparati selenio-grafite mostrano la esistenza di una corrente secondaria di polarizzazione.

Tale corrente secondaria apparisce soggetta ad un regolare decrescimento del tutto analogo a quello messo in rilievo per le cellule a selenio di prima specie.

6. — La sensibilità pura decresce (fissa la tensione applicata) colla estensione del preparato esperito, cioè colla distanza degli elettrodi. Così per un preparato determinato, ai cui estremi applicavo la tensione di 240 volt ebbi i seguenti risultati:

| Dist. elettrodi | Sensibilità |
|-----------------|-------------|
| 30 mm.          | 0,05        |
| 15 mm.          | 0,03        |
| 7 1/2 mm.       | 0,016       |

Risultati analoghi ebbi con altri preparati e con altre tensioni applicate. Debbo però dire che alcuni preparati danno risultati del tutto opposti.

7. — L'effetto fotoelettrico di conducibilità degli ordinari preparati a selenio si è mostrata variabile colla tensione applicata, e sebbene in genere sieno stati vari i risultati delle indagini al riguardo, così che da certuni sperimentatori si è trovata una diminuzione della sensibilità al crescere del voltaggio mentre da altri si è trovato un aumento, sembra che nella generalità dei casi si abbia una diminuzione, tanto che si considera questa la regola.

I preparati selenio-grafite hanno invece mostrato chiaramente un aumento della sensibilità al crescere della tensione applicata.

8. — Diminuendo opportunamente la tensione applicata su estensioni differenti del preparato si può far sì che la intensità di corrente si mantenga costante.

La sensibilità pura in queste condizioni diminuisce col crescere della estensione del preparato, mostrando una variazione molto accentuata nel campo delle piccole estensioni.

Questa di un comportamento diverso per piccole estensioni rispetto a quello per estensioni grandi, è stato notato anche per altre circostanze.

9. — Ho determinati i valori della sensibilità pura per vari illuminamenti, sia partendo da illuminamenti deboli per arrivare a illuminamenti forti, sia procedendo in senso inverso. Tanto nell'un caso come nell'altro ho ripetutamente constatato che la sensibilità pura varia nello stesso senso dell'illuminamento.

La sensibilità pura del selenio (considerata in una prima fase del processo) sembra variare con una legge che si esprime in modo discretamente soddisfacente mediante la relazione

$$(1) \quad S_p = K (l - a)^{\frac{1}{b}}.$$

In questa relazione,  $a$  è un costante maggiore di  $l$ , che esprime il valore dell'illuminamento precedente immedia-

tamente quello minimo avvertito dal preparato e che può chiamarsi soglia della sensibilità per il preparato medesimo, e  $b$  è pure una costante a valore di poco superiore a 2.

La costante  $a$  dipende naturalmente oltre che dalla natura del preparato, anche dalla sensibilità del metodo di misura.

La legge suindicata, e rappresentata dalla equazione (1), si mostra valida anche per le varie radiazioni monocromatiche usate.

10. — La variazione della intensità di corrente col variare dell'illuminamento sino ad illuminamento di circa 20000 lux ha una fisionomia generale che viene rappresentata graficamente da una parabola passante per l'origine, se questa la si fa corrispondere al valore dell'intensità della corrente che attraversa il preparato al buio, e se si sottintende un raccordo dell'inizio della curva sperimentale coll'origine.

Come relazione esprime la legge di variazione della intensità di corrente attraversante il preparato (o se si vuole, introducendo le dovute modificazioni, della resistenza del preparato stesso) coll'illuminamento, può darsi la seguente

$$(2) \quad i = K \sqrt{l}.$$

E sostanzialmente, tra le varie proposte dai diversi sperimentatori, coincide con quella che ammisero Ross, Adams e Day, ed anche Berndt, nella forma:

$$(3) \quad \frac{i_1}{i_2} = \frac{r_2^2}{r_1^2}$$

dove  $i$  rappresenta l'illuminamento ed  $r$  la resistenza elettrica corrispondente al preparato a selenio.

11. — La equazione (2) permette di trovare la espressione della sensibilità attuale:

$$(4) \quad \begin{aligned} i^2 &= K^2 l \\ 2i \, di &= K^2 \, dl \\ S_a = \frac{di}{dl} &= \frac{K^2}{2i} = \frac{K}{2K\sqrt{l}} = \frac{1}{2\sqrt{l}}. \end{aligned}$$

Procedendo oltre nell'aumento di illuminamento, la parabola più sopra considerata assume ad un certo momento il carattere di curva a saturazione; cosicchè per tale caso si dovrebbe leggermente modificare la equazione (2).

Si dovrebbe anche corrispondentemente modificare la equazione che dà la sensibilità attuale, per modo che essa esprimesse ad un certo punto una diminuzione più rapida di essa sino al valore zero.

12. *Sensibilità impura.* — Partendo dalla relazione (2) è facile desumere la variazione della sensibilità impura in funzione dell' illuminamento. Basta difatti ricostruire il quoziente  $\frac{i_b - i_0}{i_0}$ .

Si trova:

$$\frac{K\sqrt{l} - i_0}{i_0} = \frac{K}{i_0} \sqrt{l} - 1$$

Con  $K' = \frac{K}{i_0}$  si può dunque scrivere:

$$(5) \quad S_i = K' \sqrt{l} - 1$$

Facilmente poi si può vedere che, a parità di tutte le altre condizioni, la sensibilità impura è superiore alla corrispondente sensibilità pura; cosa del resto spiegabile molto facilmente tenendo conto delle manifestazioni di inerzia che danno i preparati studiati.

13. — Ho già indicato il risultato dello studio delle variazioni dell'intensità di corrente attraversante il preparato coll'aumento graduale dell' illuminamento a partire dalla oscurità. Ma è noto come in materiali presentanti l'effetto May-Smith convenga a fini scientifici e pratici considerare veri e propri cicli di variazione dell' illuminamento. Ordinariamente tale considerazione mette in rilievo fatti notevoli di isteresi, che sotto il punto di vista delle applicazioni del selenio poco si desiderano.

In generale, anche i preparati selenio-grafite mostrano fatti di isteresi cogli stessi caratteri di quelli osservati nelle ordinarie celle a selenio: per un medesimo illuminamento

il valore della conducibilità del preparato è maggiore nel processo di decremento della illuminazione che non in quello dell'aumento. Però ho trovato preparati a comportamento opposto, ed altri che per un intervallo di variazione dell'illuminamento mostrano il primo andamento e poi pel residuo intervallo mostra l'altro comportamento. Li dirò a comportamento *misto*.

Inoltre ho osservato caratteri differenti a seconda che il ciclo di variazione, a partire dell'oscurità, comprende come prima fase il processo di aumento della illuminazione o quelle di diminuzione.

Queste varie manifestazioni hanno forse la loro ragione di essere nell'uso che ho fatto di esteso campo di variazione per la illuminazione sino a illuminamenti fortissimi al confronto di poco estesi campi di variazione che si usano nello studio delle ordinarie celle a selenio.

14. — Richiamandomi allo stesso procedimento sperimentale usato per la grafite, senza riportare i prospetti che riassumono i risultati ottenuti dall'azione della luce bianca in confronto colle azioni delle luci semplici che la costituiscono, indico le conclusioni che se ne possono trarre.

Premetto peraltro che gli analoghi studi effettuati sulle ordinarie cellule a selenio portarono ad affermazioni le più disparate, il che induce a credere che essi si debbano ad un comportamento vario di vari materiali ed un poco anche nei metodi differenti adoperati.

Per le ordinarie celle a selenio, se la varietà dei risultati non deve attribuirsi a differenze nei materiali sperimentati sembrerebbero attendibili i risultati di Pfund e di Pochettino che concordano nell'attribuire il massimo d'azione al rosso.

Colle mie preparazioni i risultati da me ottenuti sono per la maggior parte di esse tali da far ritenere (in base anche alla cognizione dei coefficienti di assorbimento dei filtri), nella ripartizione nei vari campi spettrali della radiazione complessa bianca, che si abbia un massimo nel verde, lentamente digradante verso l'azzurro e meno verso il giallo.

Con calcolo di equiparazione della energia fatta nel pre-

supposto di una proporzionalità della azione alla radice quadrata dell'illuminamento (valida in via di approssimazione) si è portati a considerare il massimo assai accentuato nel giallo con rapida degradazione verso il rosso e lenta discesa verso il verde sino al violetto.

Inoltre, dalle misure dirette risulta che la sensibilità del selenio alla luce bianca, non solo non è la somma di quelle tutte dello stesso segno corrispondenti alle varie regioni dello spettro sperimentate, ma si ha che per certuna di queste regioni si manifesta una sensibilità superiore a quella osservata colla luce bianca complessa.

La cosa, che ho indicata come risultato anche sul mio precedente studio sulla grafite, venne altresì osservata in uno studio dell'effetto May-Smith nella bismutina da me suggerito e guidato come tesi di laurea del P. Dott. Nanni e merita uno studio particolare ed accurato.

Il fatto va ravvicinato a quanto dal Plotnihow <sup>(1)</sup> fu osservato nell'esame di rendimenti della bromurazione dell'acido cinnamico in soluzione cloroformica e della bromurazione del benzolo per cui il rendimento coll'azione delle luci semplici fu anche di circa una volta e mezzo quello raggiunto coll'azione della luce totale bianca; e meglio a quanto fu osservato dal Padoa, nel fare agire varie luci colorate nella reazione di ossidazione dell'acido iodidrico che era stata studiata dallo stesso Plotnihow. Il Padoa in collaborazione <sup>(2)</sup> colla Dott. N. Vita, dapprima in quella reazione e poi dopo in altre, notò un'azione più grande di zone ristrette dello spettro rispetto all'azione totale di tutta la zona visibile.

Queste manifestazioni, alle quali per ora mi richiamo come argomento di semplice analogia, sono indubbiamente di notevole interesse ed apparentemente strane, perchè a dir vero si direbbe a primo giudizio che le azioni di molte frequenze agenti chimicamente nello stesso senso, si doves-

---

<sup>(1)</sup> « Z. ph. Ch. » 79, 649, 1912.

<sup>(2)</sup> « Gazzetta chimica italiana » 1924 e 1926 - « Trans. of the Faraday Society » N. 63, vol. XXI, Parte 3 - « Z. ph. Ch. » 1926.

sero esattamente addizionare. Questa ultima considerazione dà forse ragione del fatto che, dopo tante ricerche sul campo della fotochimica, solo di recente tali manifestazioni sieno venute in luce.

Bisogna ammettere che radiazioni producenti effetti nello stesso senso allorchè agiscono separatamente, si influenzino mutuamente quando agiscono assieme per modo da attenuare vicendevolmente il proprio effetto.

A spiegare il fenomeno si potrebbe forse ragionare come segue, nella supposizione legittima, in accordo del resto con manifestazioni sperimentali, che non tutte le varie radiazioni semplici agiscano sul corpo sensibile con eguale rapidità, e nella ipotesi che il fenomeno Smith abbia la sua principale ragion d'essere in un effetto Hallwachs interno.

Gli elettroni liberati dalla radiazione più sollecita possono essere di impedimento (se il campo non è sufficiente a smaltirli con rapidità) agli elettroni che tende a liberare la radiazione meno sollecita; e quindi l'azione simultanea delle due radiazioni è minore delle azioni che separatamente determinerebbero le due radiazioni medesime.

#### IV. — ESPERIENZE SU MISCELE SOLFO-GRAFITE.

1. — Lo zolfo fu già assoggettato a studio sotto il punto di vista di un'eventuale azione della luce sulla sua conducibilità elettrica, tanto allo stato di purezza quanto allo stato di miscela isomorfa <sup>(1)</sup> con selenio e con tellurio.

Monckmann <sup>(2)</sup> nel 1889 osservò che lo zolfo conduce meglio alla luce del giorno che non nell'oscurità. La osservazione, che non potè però venire confermata da Trelfall, Brearley ed Allen <sup>(3)</sup> ebbe invece più tardi una conferma F. W. Bates <sup>(4)</sup>.

---

<sup>(1)</sup> GOLDMAN e KALENDIK, « Wied. Ann. » — AMADUZZI e PADOA, « R. Acc. » Bologna, 1918.

<sup>(2)</sup> « Proc. Roy. Soc. » 46, p. 143, 1889.

<sup>(3)</sup> " " " 56, p. 32, 1894.

<sup>(4)</sup> « Electrician » 63, p. 906, 1909 — « La Radium », p. 312, 1911.



Il fenomeno di aumento di conducibilità dello zolfo per azione della luce si fa ben manifesto solo se nella luce agente vi sono radiazioni ultraviolette, come A. Goldmann e S. Kalandyk hanno visto con solfo del commercio denominato *Sulfur sublimatum depuratum*.

Il Pochettino trova che nei risultati di Goldmann e Kalandyk è forse evidente trattarsi di un fenomeno di ionizzazione analogo a quello trovato per certi liquidi isolanti dal Naccari e dallo Jaffé, e ritiene, per varie modalità del fenomeno, di poter separare completamente il caso dello solfo da quello del selenio.

Pur non volendo misconoscere le ragioni per le quali il Pochettino ritiene doversi differenziare dal comportamento del selenio quello dello solfo quale è stato rilevato da Goldmann e Kalandyk, non mi sembra tuttavia che si possano i due corpi, nei riguardi della azione fotoelettrica, separare nettamente quanto al meccanismo intimo di tale azione. Potrebbero quelle ragioni non corrispondere alla realtà in una via tanto assoluta come le citate ricerche possono far credere. In fondo si tratta di proprietà fisiche per le quali ormai ben si sa non potere esistere mai nettamente linea di demarcazione fra corpo e corpo, in ispecie poi fra corpi da tempo considerati come costituenti una medesima famiglia. Troppe altre analogie di comportamento e di costituzione hanno i due corpi medesimi perchè in questo caso della fotoelettricità si debbano discostare.

Gli è perciò che allo studio dell'effetto descritto nelle preparazioni di selenio con grafite, ho pensato di far seguire quello dello stesso effetto nelle preparazioni di solfo-grafite.

Le esperienze sulle preparazioni solfo-grafite sono state condotte cogli stessi metodi descritti per quelle selenio-grafite. Ho usato tanto solfo sublimato, quanto solfo cristallino in cannelli, ed ho fatto preparati portando lo solfo alla semplice fusione o alla ebollizione per poi lasciarlo ritornare lentamente alla temperatura ambiente in stufa.

Non ho notate differenze per le preparazioni fatte con solfo sublimato o con solfo in cannelli fra loro, ma differente

comportamento ho invece notato fra le preparazioni a solfo semplicemente fuso, che dirò di tipo  $\alpha$ , e quelle a solfo bollito o caramellato, che dirò di tipo  $\beta$ .

*Preparati di tipo  $\alpha$ .* — La resistenza dei preparati si è mostrata variabile colla proporzione nella quale entrano i loro costituenti; ed insieme si è mostrata variabile la loro sensibilità pura. Con tre preparati (che chiamerò *C*, *E* e *D* rispettivamente) realizzati mediante le seguenti proporzioni ponderali dei costituenti: 50, 57 e 100 parti di grafite con 100 di zolfo; si è verificata una variazione di sensibilità in valore e segno tale da mostrare chiaramente che quando nel preparato prevalga convenientemente lo zolfo si manifesta una sensibilità negativa, quando invece la grafite, una sensibilità positiva. Ciò fa prevedere che con conveniente rapporto ponderale dei costituenti possa aversi un preparato a sensibilità nulla.

Dirò fin da ora che le esperienze sui preparati solfo-grafite di tipo  $\alpha$  vennero per ora condotte su miscele a sensibilità negativa.

Non mi soffermerò a lungo sulle altre determinazioni da me fatte per le quali rimando al lavoro citato <sup>(1)</sup>. Dirò succintamente che:

1°) La variazione della intensità di corrente al crescere della estensione del preparato, cioè della distanza fra gli elettrodi per preparazioni ben riuscite, cioè a distribuzione uniforme dei costituenti, avviene sensibilmente con relazione di proporzionalità.

2°) La legge di Ohm non è valida perchè variando la tensione applicata agli estremi fissi di un preparato si è trovato che non si verifica la proporzionalità fra tensione ed intensità di corrente. L'intensità cresce meno rapidamente di come vorrebbe la legge di Ohm. In altre parole in opposizione a ciò che si è constatato nelle preparazioni seleniografite, la resistenza cresce colla tensione applicata.

---

(1) « L' Eletttricista », 1926 e 1927.

3°) Il Leick <sup>(1)</sup> ebbe già a riscontrare che anche lo zolfo fra gli elettrodi di grafite può dare correnti come di polarizzazione.

Il Pochettino nel ricordare la cosa dice che esse si spiegano ammettendo, che, pel passaggio della corrente principale, si formino agli elettrodi degli strati sottili di zolfo trasformato.

Per le ragioni di analogia fra selenio e solfo già da me richiamate e più oltre rafforzate, sarebbe da ritenere che la cosa si debba, anche per lo zolfo, alla stessa ragione ammessa pel selenio: lo solfo avrebbe una conducibilità di tipo elettrolitico.

Ho voluto indagare se anche le mie preparazioni solfo-grafite presentano una corrente secondaria da attribuirsi a polarizzazione, come lo hanno mostrato quelle selenio-grafite e come anche era stata riscontrata col selenio isolato.

Il risultato delle mie ricerche è stato positivo nel senso che si hanno correnti secondarie di polarizzazione.

4°) La variazione della *sensibilità pura coll' illuminamento* ha caratteri simili a quelli constatati per le proporzioni selenio-grafite. La legge relativa è la stessa.

Si noti che anche qui, pure con le cautele di attesa fra una osservazione e l'altra, la curva della sensibilità nel primo processo di variazione dell' illuminamento, non coincide mai esattamente con quella relativa al successivo processo inverso.

5°) Il diagramma di variazione rispettiva dell'intensità di corrente attraversante il preparato in cicli di variazione dell' illuminamento cioè quello che dà l'andamento della curva delle intensità in funzione dell' illuminamento quando si parta dalle luci deboli, mostra che in questi preparati a sensibilità negativa la curva al ritorno sta al disotto di quella all'andata. La cosa si spiega assai facilmente colla inerzia.

La graduale azione di crescente illuminamento ha fatto crescere la resistenza, così che, per inerzia, nel ritorno ai

(1) « Wied. Ann. ». 66. p. 1107, 1898.

precedenti valori dell' illuminamento, la resistenza sarà maggiore di quel che era per i medesimi rispettivi valori di illuminamento nel processo di graduale aumento.

Per qualche preparazione ho constatato variazioni che ricordano quelli dei diagrammi cosiddetti misti trovati nello studio del comportamento dei preparati a selenio-grafite.

Notevole anche la circostanza, che un medesimo preparato ha dato, in modo analogo a quel che fece qualche preparato a selenio, andamento diverso per la luce bianca e per una delle luci costituenti: la rossa. Per la luce bianca e per la luce violetta la curva delle intensità al ritorno è al disotto di quella relativa all'andata, mentre che per la luce rossa è al disopra.

Questo comportamento qui indicato mi richiama alla mente un qualcosa di analogo che si osservò nello studio delle miscele isomorfe solfo-selenio. Nel ritorno per gradi alla oscurità dopo una graduale illuminazione apparivano per una miscela *a* contenente 11,01 atomi % di solfo, valori della conducibilità inferiori a quelli misurati per ogni determinata illuminazione nella fase di illuminazione crescente, mentre che per una miscela *b* contenente 4,166 atomi % di solfo (meno ricca cioè in solfo della precedente) si osservò comportamento inverso.

Dopo quel che si è visto circa la sensibilità negativa dello solfo, quale risulta dallo studio dei preparati solfo-grafite, ma che io spero di poter presto constatare in preparazione di zolfo omogeneo, la cosa si potrebbe facilmente spiegare ammettendo che nella miscela *b* prevalga, pure con la sua inerzia, il selenio a sensibilità positiva, e che nella preparazione *a* prevalga invece pure con la sua inerzia, lo zolfo a sensibilità negativa. Un po' di riflessione persuade facilmente della legittimità di un siffatto modo di pensare.

Ma per tornare alla preparazione di nuovo tipo solfo-grafite, il comportamento manifestatosi colla luce rossa, opposto solo nel processo di graduale diminuzione dell' illuminamento, a quello che si ha colla luce bianca e colla luce viola, potrebbe spiegarsi supponendo che questo compor-

tamento sia dovuto a ciò che nel fascio non rigorosamente monocromatico usato si abbiano luci agenti in senso opposto con prevalenza di quella pel quale la sostanza sensibile mostra sensibilità positiva.

Si rende perciò evidente la opportunità di sperimentare con regioni spettrali tanto ristrette da poter considerare monocromatica la radiazione eccitatrice.

Vien fatto di pensare che si possono trovare due luci (composte perchè non si è sperimentato con luce monocromatica rigorosamente) le quali agendo contemporaneamente sulla preparazione trovino questa priva di inerzia rispetto alla agente luce complessa dovuta alla loro unione.

Degno di particolare nota è il risultato ottenuto con un ciclo di variazione dell'illuminamento partente dalle luci molto forti. Nella prima fase (di illuminamento decrescente) il preparato mostra sensibilità positiva, per assumere sensibilità negativa nella seconda fase (di illuminamento crescente).

L'inerzia e la stanchezza debbono secondo me molto intervenire in tali manifestazioni.

6°) Lo studio delle azioni delle varie regioni spettrali sulle preparazioni di solfo e grafite venne principalmente rivolto su preparazioni a sensibilità negativa, e collo stesso procedimento usato per le preparazioni di selenio.

L'indagine, per avermi rilevato nel suo corso singolarità apparenti non spiegabili altrimenti che coll'intervento di una azione termica, mi ha anche condotto al confronto fra il comportamento delle preparazioni aventi la temperatura dell'ambiente (circa 20°) e quelle delle stesse preparazioni aventi (per preventivo riscaldamento della pietra ollare sottostante) una temperatura intorno agli 80° valutata però a stima.

Il risultato che più sotto riporto non poteva essere più proficuo, tanto che suggerisce nuove ricerche accurate, che mi riprometto di presto eseguire, sull'influenza di una graduale variazione di temperatura sulla sensibilità delle preparazioni alle varie radiazioni monocromatiche.

Alla temperatura ambiente l'azione delle varie regioni

spettrali è tale per cui dalle misure dirette si hanno i seguenti valori :

|                     |         |
|---------------------|---------|
| luce violetta ..... | — 0,04  |
| » azzurra .....     | + 0,04  |
| » verde .....       | — 0,10  |
| » gialla .....      | — 0,075 |
| » rossa .....       | — 0,03  |
| » bianca .....      | — 0,12  |

Queste misure, qualora si tenga anche conto dei coefficienti di assorbimento dei filtri additano il massimo d'azione nella regione gialla; massimo che degrada lentamente verso l'azzurro ed il violetto e molto rapidamente verso il rosso. Col calcolo di equiparazione della energia sulla base della legge di proporzionalità della azione alla radice quadrata della eccitazione si giunge ad ammettere un massimo principale nel viola ed uno un po' secondario nel giallo.

Alla temperatura presso ed intorno ai 70° la sensibilità della preparazione per la luce bianca si inverte, divenendo, da negativa che era alla temperatura ordinaria, positiva. Data la necessariamente non facile e quindi non perfetta determinazione della temperatura del preparato nelle condizioni nelle quali operai, converrà anche, nelle nuove ricerche cui ho fatto accenno, indagare con precisione se un cambiamento di comportamento, non corrisponda per avventura, anche alla nota trasformazione la quale avviene alla temperatura di 95° dello solfo dalla forma romboedrica alla forma monoclina.

Per le varie regioni spettrali esperite si ha che, a meno della regione azzurra, il comportamento di tutte è analogo, per il segno della sensibilità, a quello della luce bianca.

Le misure dirette alla temperatura intorno ai 70° danno i seguenti valori rispettivi della sensibilità per le diverse luci:

|                     |         |
|---------------------|---------|
| luce violetta ..... | + 0,07  |
| » azzurra .....     | + 0,04  |
| » verde .....       | + 0,05  |
| » gialla .....      | — 0,025 |
| » rossa .....       | + 0,05  |
| » bianca .....      | + 0,05  |

Queste misure, anche tenendo conto dei coefficienti d'assorbimento dei filtri, additano il massimo d'azione nel verde. In base al calcolo di equiparazione della energia fatto col solito criterio si arriverebbe a concludere per la esistenza di un massimo principale nel violetto e di un secondario nel verde.

Anche qui per i preparati solfo-grafite si verifica ciò che si vide nei preparati selenio-grafite circa l'effetto della luce bianca in confronto di quello delle luci colorate che la costituiscono.

*Preparazioni di tipo  $\beta$ .* — Queste preparazioni, studiate ad intervalli di tempo anche lunghi (giorni e mesi) successivi a quello di lor formazione, nella supposizione di una eventuale loro trasformazione, non hanno mostrato alcuna sensibilità nè alla luce bianca nè a luci colorate di questa componenti.

Alcune di esse si son mostrate sensibili positivamente alla radiazione di una lampada molto intensa (500 candele) privata dal filtro per le radiazioni termiche. Tale sensibilità, per il permanere della variazione di resistenza alcun tempo dopo la cessazione della radiazione va più che altro considerata come una modificazione di resistenza per effetto termico, forse sulla grafite.

Merita conto adesso fare qualche considerazione generica relativamente al comportamento dello solfo che nei preparati di tipo  $\alpha$  qui studiati, si è mostrato nettamente distinto da quello delle celle a solfo studiate precedentemente. Primo elemento di distinzione è una marcata sensibilità alle radiazioni del campo visibile, che le celle a solfo avevano invece sempre mostrato principalmente alle radiazioni ultraviolette. Altro elemento di distinzione è la variabilità di segno della sensibilità pura colla composizione e colla variazione di temperatura, e della sensibilità attuale con un intenso illuminamento iniziale da cui si proceda verso illuminamenti gradualmente decrescenti.

Se è lecito da tutto l'insieme trarre qualche conclusione

sul comportamento dello zolfo a sè che abbia subito il trattamento termico del selenio, e ciò in base alla cognizione del comportamento della grafite a sè; deve dirsi che lo zolfo puro presentando numericamente caratteristiche fotoelettriche di tipo Smith analoghe a quelle del selenio, alla temperatura ordinaria le presenta tuttavia di segno opposto, mentre le mostra dello stesso segno a temperatura più elevata. Alla temperatura ordinaria il comportamento fotoelettrico suo lo fa ravvicinare al selenio di seconda specie preparato alla maniera di Pochettino e Trabacchi.

Da tutto quello che si è detto risulta evidente la opportunità di altre ricerche; sia applicando metodi termici di preparazione vari; sia studiando il comportamento di uno strato di solo zolfo trattato termicamente come le miscele di solfo e grafite; sia variando gradualmente la temperatura; sia infine assoggettando il materiale alla azione di radiazioni il più possibile monocromatiche.

Le attuali ricerche sullo zolfo hanno peraltro dimostrata la possibilità di agevole realizzazione di una cella fotoelettrica a sensibilità negativa, facilmente graduabile sotto vari aspetti e tale da assumere per azione di riscaldamento sensibilità positiva. I preparati qui studiati hanno inoltre dimostrate caratteristiche nettamente distinte da quelle dello solfo usato da Goldmann e Kalendick, e considerate dal Pochettino come tali da far nettamente distinguere sotto il punto di vista fotoelettrico lo zolfo dal selenio.

Non entro in minute considerazioni di carattere ipotetico atte a spiegare il comportamento dei corpi studiati. Dirò solo che esse, quali le ho riferite nelle mie Note già citate attraverso idee del Padoa permettono di conciliare le considerazioni del Pochettino colla mia opinione dell'intervento di un effetto Hallwachs vero e proprio, consistente nella scarica di un corpo elettrizzato negativamente, e dell'effetto Hallwachs-Righi consistente nella perdita di elettroni da parte dei corpi neutri con conseguente carica positiva, effetti distinti sostanzialmente solo per l'energia della radiazione che a parità di ogni altra condizione li può determinare.



Non vale poi la considerazione che l'effetto Halwachs-Righi sia stato più specialmente osservato con radiazioni ultraviolette. Un conto è ciò che può avvenire alla superficie libera di un corpo e un conto quello che può avvenire nell'ultima compagine del corpo fra molecola e molecola, fra atomo e atomo. Come supposizione ha diritto di tolleranza anche questa, che quanto può avvenire alla superficie libera con una radiazione possa avvenire nella intima compagine fra atomo ed atomo con radiazione a lunghezza d'onda maggiore, a quantum energetico minore. Neppure può escludersi che l'effetto Hallwachs esterno in quanto si manifesti con facilità alla superficie di un corpo possa considerarsi come indizio di una più forte possibilità che si abbia l'effetto anche interno.

#### V. — RICERCHE SULL' EFFETTO HALLWACHS.

Il risultato riferito, che i preparati assoggettati a studio mostrano una variazione di conducibilità per illuminazione con luce bianca, che è notevolmente inferiore a quella dello stesso senso prodotta dalle varie radiazioni semplici di essi costituenti, in relazione alla ipotesi da me già da tempo sostenuta che questi fatti di sensibilità fotoelettrica abbiano la principale ragione d'essere in un effetto fotoelettrico interno, mi hanno portato a ricercare se gli stessi preparati presentano il semplice effetto fotoelettrico che dirò esterno e se anche per questo effetto esterno si verifichi nei riguardi della luce complessa rispetto alle luci componenti un comportamento analogo a quello trovato per le variazioni della conducibilità.

Nello studio dell'effetto fotoelettrico che tanta importanza ha assunto in questi ultimi tempi per le vedute quantitative e per le questioni inerenti alla struttura dell'atomo, nessuno, che mi risulti, ha mai preso in netta ed esplicita considerazione il problema di stabilire la relazione eventuale dell'effetto dovuto ad una radiazione complessa con quelli determinati dalle singole radiazioni componenti.

Per i corpi da me studiati le ricerche furono effettuate alla maniera solita e colle solite cautele: 1°) determinazione di tempi di scarica del materiale preventivamente caricato negativamente quando venga assoggettato ad illuminazione (effetto Hertz-Hallwachs); 2°) determinazione del tempo di carica ad un determinato potenziale negativo del materiale elettricamente neutro (effetto Righi).

Orbene, tanto la grafite, quanto le miscele di zolfo e grafite e quanto le miscele selenio e grafite, hanno presentato (le miscele in misura più o meno manifesta) il fenomeno fotoelettrico, ed hanno mostrato che l'azione della luce complessa è minore dell'azione di singole luci componenti nonchè minore della somma delle azioni determinate dalle singole luci componenti.

Sarà ora forse opportuno portare la quistione nell'ambito più generale del fenomeno fotoelettrico puro.

Evidentemente, dato il progresso e la perfezione di ricerca raggiunti dall'argomento anche per la importanza teorica sua dovremo eseguire ricerche molto accurate. Dovranno prendersi in esame metalli fotosensibili, dovrà operarsi nel vuoto, si dovrà passare dalle radiazioni luminose cui corrisponde piccolo potenziale di ionizzazione e per le quali molte possono essere le azioni parassite che intervengono, a radiazioni come i raggi X cui corrispondono potenziali di ionizzazione elevati.



# Electrical Properties of Single Metal Crystals

by

P. W. Bridgman – Cambridge (U. S. A.)

Within the last few years improvements in technique have made it possible to produce single metal crystals large enough to allow the experimental determination of a number of their electrical properties, of which we hitherto had knowledge only through theoretical analysis. These experiments have brought to light facts which have far-reaching implications, not only on our pictures of the mechanism of conduction in solid bodies, but also on the very concepts in terms of which we describe electrical phenomena.

*Electrical Resistance.* In general, the electrical resistance of a single crystal is different in different directions. There is a connection between the variation of resistance with direction and other properties; the resistance is greater in those directions in which the planes of the lattice are more widely spaced, and is greatest across the plane of easiest cleavage. The mere fact of this difference of resistance in different directions is important for our pictures of the mechanism; the classical free electron theory would give a resistance the same in all directions.

The symmetry relations of electrical resistance have been worked out by Voigt, and as far as our knowledge at present goes, are verified by experiment. Voigt treats the current and the applied field (taken as the gradient of a scalar potential function) as having the symmetry of ordinary polar vectors. The fact that the theoretical symmetry

relations are verified is presumptive evidence that our ordinary concepts of the vector character of the current and the field are adequate.

*Thermo-Electric Phenomena.* The thermo-electric properties of a crystal are different in different directions. This means that if a straight bar is cut from a crystal, the two ends connected to an electrically isotropic metal such as copper, and the two junctions brought to different temperatures, the thermal e.m.f. will be found to depend on the orientation of the bar. The symmetry relations have been discussed by Lord Kelvin and by Voigt. The basis of Kelvin's analysis is his axiom of the superposition of thermo-electric action: « It may be assumed as an axiom that each of any number of coexisting systems of electric currents produces the same reversible heating effect in any locality as if it existed alone ». Voigt has obtained a result similar to that of Kelvin. His analysis rests on the treatment of the Thomson e.m.f. as a quantity of the same vector symmetry as the electric vector. He finds that the thermal e.m.f. varies with direction in the same way as the electrical resistance, so that one should be a linear function of the other; this gives a convenient method of checking the equation experimentally.

The difference of thermo-electric quality in different directions may be large, and is easy to show experimentally; in Zn, for example, the thermo-electric power of a bar parallel to the axis against one perpendicular to it is  $1.2 \times 10^{-6}$  volts/C°, and in Bi the difference is about  $50 \times 10^{-6}$ . The precise symmetry relations of t.e.m.f. are difficult to get experimentally with great accuracy. The present evidence makes it probable that the symmetry is *not* that predicted by Kelvin and Voigt; it is probable that the Thomson heat does have the predicted symmetry, but that the Peltier heat is somewhat different.

What now is the meaning of the disagreement between experiment and the predictions of Kelvin and Voigt? A reexamination of the argument of Voigt will show that he

has considered only the action within the body of the crystal, that is, the Thomson heats, and has neglected the surface effects, that is, the Peltier heats. We would expect, therefore, that Voigt's symmetry relations would apply only to the Thomson heat, and we have just seen that this is consistent with experiment. The argument of Kelvin is also faulty; in his application of his axiom of superposition he resolved the current into directions parallel and perpendicular to the crystal axes. It is easy to show, however, that if the resolution were made into another pair of perpendicular directions, the same result would not be obtained.

It is interesting that Kelvin predicted on the basis of his incorrect analysis an unknown thermo-electric effect peculiar to crystals. Namely, if a current passes lengthwise in a bar inclined at some angle neither  $0^\circ$  nor  $90^\circ$  to the crystal axis, then a transverse difference of temperature will be set up in the bar, one entire side becoming warmer and the other colder. This effect I have recently found; in bars of Bi of the order of 6 mm. diameter with currents of the order of 1 amp., temperature differences of several tenths [of a degree may] be established. This is approximately the magnitude to be expected according to Kelvin's theory.

The facts that the transverse effect exists, and also the fact that the symmetry of the Peltier heat does not differ greatly from that predicted by Kelvin, lends a certain probability of physical correctness to his actual process of analysis, although we must recognize that his general argument was fallacious. That is, Kelvin's resolution of current into components parallel and perpendicular to the axis may correspond to the physical fact that in a crystal the conduction electrons actually move mostly along only these two directions. This idea that the electrons may be confined to definite guided paths is also one which has been suggested by several other lines of evidence.

Leaving now this question of symmetry, there are most important implications contained in the mere fact that

thermo-electric quality is different in different directions. I pointed out some time ago that this mere fact, in conjunction with the thermodynamic requirement that no work can be got out of a cyclic operation in a system at one uniform temperature, demands that there be a reversible internal Peltier heat in a crystal where a current changes its direction

of flow. The existence of this heat has important bearings both on our picture of the mechanism of conduction, and on our electrical concepts.

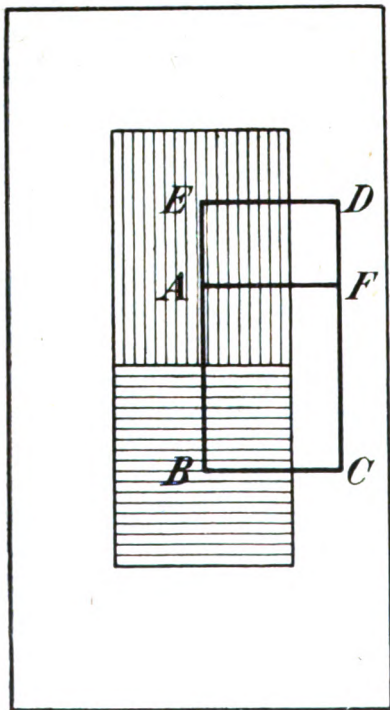


Fig. 1

Figure 1 shows two pieces of the same crystal joined so that the axis in one part is perpendicular to that in the other, and imbedded in an isotropic conductor. Consider the two closed paths  $ABCFA$  and  $ABCDEA$  by which an electron may be carried from  $A$  back to  $A$  again. The only place in this path where heat can be absorbed is at a surface of discontinuity, or where the direction of motion changes. Now the heat absorbed by the electron in the second path differs from that

in the first path by the internal Peltier heat at the corner  $E$ , and therefore the total heat absorbed in these two paths cannot be the same. But thermodynamics demands that the total heat absorbed in any closed path in a system at constant temperature be zero. Hence at least one of these paths cannot be a closed path in the sense of thermodynamics, or in other words we have not returned the electron to its initial condition. The only way of saving

the situation is to recognize that the condition of the electron depends not only on its position in the body, but also on its direction of motion. The electron in the cycle *ABCF*A was not returned to its initial condition because it left *A* in the direction *AB*, and returned in the direction *AF*.

The physical explanation of this most surprising fact would seem to demand the existence of a fine structure in the metal, of which ordinary phenomena give no hint. The guided path idea is again suggestive. It is as if the electron could move in one direction only when it is in one kind of channel, and in the perpendicular direction only if it is in another kind of channel, and energy is required to change the electron from one channel to another. The magnitude of the energy difference between the channels can be easily calculated. In the extreme case of Bi, 1 coulomb absorbs at 300° Abs.  $300 \times 50 \times 10^{-6}$  joules =  $1.5 \times 10^5$  ergs, in changing direction by 90°. Hence one electron absorbs  $1.5 \times 10^5 \times 1.59 \times 10^{-19} = 2.4 \times 10^{-14}$  ergs. The energy of a single degree of temperature agitation at this temperature is  $6 \times 10^{-14}$ . If we suppose the work in getting from one channel to another is electrical work against a small scale difference of potential, then this potential difference is  $1.5 \times 10^{-2}$  volts, which, in a distance of  $10^{-8}$  cm., means a gradient of  $1.5 \times 10^6$  volts/cm. Or possibly the effect may be magnetic. If we suppose that there is an internal magnetic field in the channels along which the electrons move, and if we suppose that the electron has a magnetic moment of one Bohr magneton, and that the axis of the magneton must set itself in the direction of motion, then work will be required to change the orientation in the magnetic field, and hence to change the direction of motion. It will be found that the intensity of the internal magnetic field required for this is  $2.7 \times 10^6$  Gauss.

Whatever the nature of this small scale structure, we cannot suppose it to be confined only to non-cubic crystals, but it must be present in all crystals. In a cubic crystal the structure along the three axes has the same properties, so



that no work is required to change the direction of motion of an electron from one axis to another.

What now are the bearings of this directional energy on the concepts by which we describe the situation? By what means is energy transmitted to the current when it changes direction? If we keep our ordinary concept of electrical potential at points inside a metal, as I believe we may and must, then, since potential is determined by the position of the distant electrical charges, there can be no abrupt changes in potential in atomic distances, and we must recognize that this work cannot come from a change of potential energy in the field in the ordinary sense. We must say, therefore, that the current acquires its energy through the action of an impressed e.m.f. This is what we mean by an impressed e.m.f., namely some agency, other than that covered by the electromagnetic field equations, by whose action energy is conveyed to the current. We must recognize the existence of such an impressed e.m.f. wherever there is a reversible absorption of heat, that is, either at a surface of discontinuity, or where the direction of current flow changes. In addition to this energy aspect of an e.m.f., we always think of a second aspect, in that an e.m.f. tends to produce a current. The current flowing between two points whose electromagnetic difference of potential is  $\Delta V$  and between which an impressed e.m.f.  $E$  acts, is given by Ohm's law:

$$i = \frac{-\Delta V + E}{R}.$$

Do the impressed e.m.f.'s in a crystal act in this way? It is evident at once that the directional e.m.f. does not, because for two points infinitely close together  $\Delta V = 0$ , and  $R = 0$ , so that if  $E$  were finite, we would have an infinite current. It is also true that the surface e.m.f. cannot produce a current. In Figure 2 convey an electron from  $A$  to  $B$  by the path indicated. There can be no jumps of potential in the homogeneous metal, either crystalline or isotropic.

The only two surfaces of discontinuity in the path are identical, except that they are crossed in opposite directions. Hence if there are any jumps of potential at these surfaces, they must cancel, and the potential at *B* must be the same as at *A*. Hence there is no double layer at the interface. But heat is absorbed in passing through the surface from *B* to *A*, and hence according to our definition there is an impressed e.m.f. in the surface. The fact that there is no accompanying double layer shows that this impressed e.m.f. has only one of the two usual aspects of an e.m.f.; it delivers energy to the current, but it does not act like an ordinary body force, and cannot be put into Ohm's law.

The fact that in crystals we may have a Peltier heat but no double layer has at once an application to the ordinary thermo-electric analysis. Leaving out of account the Volta effect, which is of a different order of magnitude, it is almost always stated that at a surface of separation of two unlike metals there is a jump of potential corresponding to at least the Peltier heat; the example just considered shows that there is no necessity in such a state of affairs, and in fact it is in general not true.

The existence of an impressed e.m.f. which delivers energy to the current, but which does not enter into Ohm's law, demands that the current carry energy with it. Consider a current  $i$  flowing in a crystal with a bend, so that there is an internal Peltier heat  $Pi$  at the bend. This means that

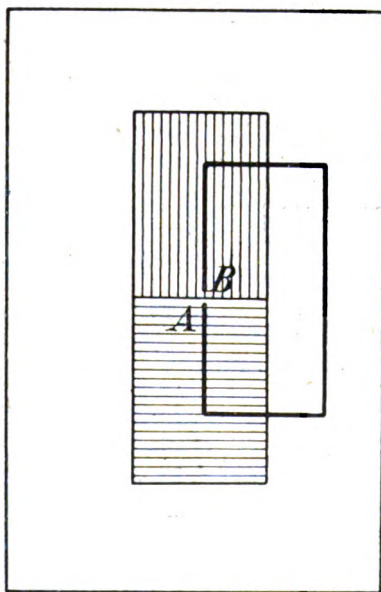


Fig. 2

there is a reversible in-put of heat at the bend in addition to the Joulean heat developed in overcoming resistance. Let us write down the equation of energy balance for the region included between the dotted lines and the planes *A* and *B* in Figure 3. Assume for the moment that unit current carries into the region across the plane *A* the energy  $E_1$ , and carries  $E_2$  out across *B*, call the resistance between *A* and *B*,  $R$ , and the difference of potential  $\Delta V$ . Then:

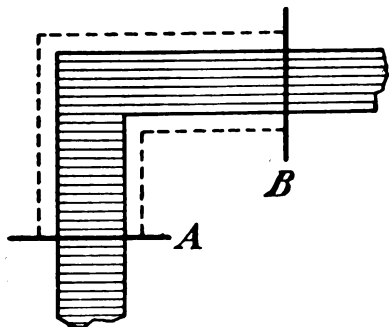


Fig. 3

$$(E_1 + P)i = E_2i + i^2R + i\Delta V,$$

where the five terms in this equation are, respectively: the energy carried into the region by the current, the reversible heat flowing in to provide the heat absorbed by the current at the bend, the energy carried out of the

region by the current, Joulean heat flowing out of the region, and electromagnetic energy carried from the region by the Poynting vector. But now Ohm's law gives  $i = \frac{-\Delta V}{R}$ , whence  $i^2R = -i\Delta V$ , and

$$E_1 + P = E_2.$$

This means that the energy carried out differs from that carried in by  $P$ , and therefore in general we must recognize that energy is convected by the current. It can be shown that this must be *heat* energy; the proof is too long to give here. This conclusion can be avoided only if  $E_1 = E_2$ , and this demands that  $i = \frac{-\Delta V + P}{R}$ . But this we have seen to be impossible; it would demand a difference of potential between the two ends of a crystal, which is inconsistent with crystal symmetry, and is furthermore opposed to ex-

periment, because I have found to a sufficient degree of accuracy that  $i$  is proportional to  $\Delta V$  for small  $\Delta V$ 's.

The assumption that an electric current carries heat with it was of course made in the classical electron theory, and was the basis of its explanation of the Thomson heat. But there were great difficulties with the classical idea that the electrons carry heat energy, and the conclusion to be drawn from the classical explanation of the Thomson heat has usually been disregarded. It is, in fact, justifiable to disregard the classical conclusion, because it is possible to give another account of the matter. It is usual to speak of a Thomson e.m.f., which not only delivers energy to the current, but which is in nature like an ordinary body force, entering Ohm's law, and producing a difference of potential between the ends of an open-circuited conductor in which there is a temperature gradient. It is perhaps not generally recognized that such an account of the Thomson e.m.f. is inconsistent with an energy convected with the current. It is easy to apply to an unequally heated bar an analysis like that applied above to a crystal, and it will be found that the conservation of energy demands either that the current convect energy with it ( $\sigma\tau$ ), and that the e.m.f. do not enter into Ohm's law, or else that the current convect no energy which varies with the temperature, but that the Thomson e.m.f. does enter Ohm's law and produce a difference of potential between the ends of an unequally heated bar on open circuit.

But now the positive proof from the properties of a crystal that at least under some conditions the current *must* convect heat energy, makes it highly probable that the Thomson e.m.f. is not in nature like an ordinary vector, and therefore eliminates the second of the two possibilities just mentioned. This removes the basis of Voigt's discussion of the symmetry of the Thomson heat, so that apparently we have no adequate theoretical basis left for the discussion of thermo-electric symmetry.

In addition to these comparatively simple effects, other

more complicated effects in crystals not yet investigated experimentally may be expected to throw much additional light on the nature of electrical action in metals. For example, we must recognize the possibility of Volta differences of potential between different faces of the same metal crystal; important conclusions as to the nature of the Volta effect, which has not yet been adequately explained, might be drawn from a knowledge of the facts in crystals. The Hall effect, and the other transverse effects in a magnetic field, have been barely touched experimentally: in fact the symmetry relations are not known. An experimental knowledge of the symmetry of the Hall effect would give important information as to the nature of the Hall e.m.f.; whether it is a body force like the electrostatic vector, or whether it is something quite different.

**CAPITOLO V**

**OTTICA - FISICA**

**COMO, 15 SETTEMBRE 1927**

***Presidenza: MAJORANA, RUTHERFORD***



# New results on Cosmic Rays

by

R. A. Millikan (\*) – Pasadena

The cosmic radiation is defined as that small portion of the « penetrating radiation » which is of cosmic origin. The main purpose of this paper is to present a preliminary report upon some very recent work which throws new light upon the properties of these extraordinary rays and shows that still harder ones exist than had heretofore been found, rays capable of penetrating 190 feet of water, or about 16.7 feet (5 meters) of lead, before being completely absorbed.

But since doubts have been expressed so late as this summer by some of the foremost of living physicists as to whether or not there are any rays which have as yet been definitely proved to be of cosmic origin and since up to this moment different observers of undoubted credentials such as Swann <sup>(1)</sup>, Hoffmann <sup>(2)</sup>, Kolhörster and ourselves

---

(\*) This paper embodies work done in collaboration with Dr. G. H. CAMERON.

(1) SWANN – « Phys. Rev. », 29, 372, 1927, finds the ionization due to them on the summit of Pike's Peak to be .75 per cc. per sec. per atmosphere, while we found them in the same place to be close to 5 ions.

(2) HOFFMANN – « Ann. der Physik », 82, 413, 1927, finds the ionization at sea level .29 (per cc.) per sec. on the assumption, taken from Kolhörster's 1926 findings (« Zeit. f. Physik », 36, 147, 1926) that the absorption coefficient is invariant and of value  $\mu_{H_2O} = 2.2 \cdot 10^{-3}$  cm. We on the other hand, (« Phys. Rev. », 23, 851, 1926) found the absorption coefficient definitely variable (the rays therefore inhomogeneous) and the ionization at sea level 1.4 ions.



differ in some cases as much as eight or ten fold in our estimates of the intensity of the cosmic radiation if it exists, our first task will be to present very briefly the nature of the evidence up to the time of these experiments and then to see how the new results supplement this evidence.

This procedure will have the further advantage of presenting a very beautiful illustration of the slow step by step process by which most advances in science are made, each experimenter building on the past, but pushing on, if he is fortunate, a little beyond where his predecessors had gone until presently the world finds itself in the full glory of a new conception of nature without having been conscious of any particular instant at which the dawn came. Since the days of Greek mythology very few discoveries have sprung fullgrown out the brain of anyone.

A starting point in the study of the very « penetrating radiations » near the earth's surface was made in 1903 when these rays were brought to light and named by Mc Lennan <sup>(1)</sup>, Rutherford <sup>(2)</sup>, and their collaborators, who found that the rates of discharge of electroscopes could be very markedly reduced by surrounding them with successive screens of lead several centimeters thick, thus showing that rays existed in the atmosphere capable of penetrating such thick screens and therefore appropriately named the « penetrating radiations ».

The next important step was taken by the Swiss physicist Gockel <sup>(3)</sup> who in 1910 first took an enclosed electroscope in a balloon to a height of 4500 meters and found, contrary to expectation, that the radiation was higher at this altitude than at the surface, a fact which at once suggested that all of it, at least, was not of terrestrial origin but that a part of it came into the earth's atmosphere from above, an idea which had been put forward by O. W. Richardson <sup>(4)</sup> as early as 1906.

---

<sup>(1)</sup> McLENNAN and BURTON - « Phys. Rev. », 16, 184, 1903.

<sup>(2)</sup> RUTHERFORD and COOKE - « Phys. Rev. », 16, 183, 1903.

<sup>(3)</sup> GOCKEL - « Phys. Zeit. », 11, 280, 1910.

<sup>(4)</sup> RICHARDSON - « Nature », 73, 607; 74, 55, 1906.

During the next four years Hess <sup>(1)</sup> in Austria and then Kolhörster <sup>(2)</sup> in Germany made other flights like Gockel's, checked his results and rendered them more *quantitative*, Kolhörster taking balloon readings up to 9000 meters and finding the discharge rate decreasing slightly up to about 1000 meters and then increasing until at 9000 meters it was some seven times as great as at the surface, — more accurately, 80 ions more than at the surface since it was this difference which he reported rather than the readings themselves.

The war put a stop for a while to further advances but in the fall of 1921 and the spring of 1922, Millikan and Bowen <sup>(3)</sup> took the next important step by building and sending up recording electroscopes in sounding balloons to a height of nearly 10 miles—15500 meters—over nine-tenths of the way to the top of our atmosphere, measured by the fraction of the air left below. These flights checked the results of the European observers in indicating an increasing discharge rate up to that height though the new observed rate was very much less than had been computed from the aforementioned observations up to 9000 meters, thus showing that the «penetrating rays» *if they came from above* were actually more penetrating than had been supposed up to that time. Since if the rays come in from above, the ionization inside airtight electroscopes must increase exponentially, i.e. geometrically with the distance of rise toward the top of the atmosphere, these very high flights were and are now especially significant. They place very certain and very definite upper limits upon the absorption coefficients of the rays entering the atmosphere if there are in fact such rays.

The fact, however, that the total discharge of the electroscopes in these flights was but about one-fourth what

---

<sup>(1)</sup> HESS — « Phys. Zeit. », 12, 998, 1911 and 13, 1084, 1912.

<sup>(2)</sup> KOLHÖRSTER — « Phys. Zeit. », 14, 1153, 1913 and « Verh. d. Deut. Phys. Ges. », July 30, 1914.

<sup>(3)</sup> MILLIKAN and BOWEN — « Phys. Rev. », 22, 198, 1923 and 27, 353, 1926.

it should have been from the absorption coefficients, computed on the cosmic ray hypothesis from the data of Hess and of Kolhörster, suggested some other cause for the phenomenon. For up to this time the increasing rate of discharge with altitude was the sole phenomenon upon which the hypothesis of rays of cosmic origin rested. But other alternatives were possible and had indeed been suggested, such for example as radioactive particles of unknown origin spread through the upper regions of the atmosphere. Such an alternative could be tested definitely by making *direct measurements* of the coefficients of absorption of the penetrating rays rather than attempting to compute these coefficients as had heretofore been done on the assumption that the rays entered the atmosphere from above. For if the rays were of radioactive origin they would not be expected to be appreciably harder than those of the known radioactive substances such as thorium *D* or radium *C*.

The next step was taken the summer of 1923, when Kolhörster<sup>(1)</sup> in Europe and Millikan and Otis<sup>(2)</sup> in America independently made the first direct absorption measurement with materials other than the atmosphere itself—the former in Alpine glaciers and in shallow bodies of water at sea level, the latter in thick lead screens carried to the top of Pike's Peak—for the sake of throwing new light on the possible origin of the penetrating rays.

Kolhörster reported as a result of his glacier experiments an absorption coefficient of .25 per meter of water or about half that previously found, viz. .55, thus eliminating the discrepancy between the findings from his balloon flights and our sounding balloon experiments. He states in the paper describing this work that his experiments prove definitively the existence of gamma rays of about one tenth the absorption coefficient of the hardest

(1) KOLHÖRSTER - « Sitz. Ber. d. Preuss. Akad. », 34, 366, Dec. 20, 1923.

(2) « Phys. Rev. », 23, 778, April 1924. Also 28, 851, 1926.

known gamma rays (4.1 per meter of water) <sup>(1)</sup> but speaks with reserve about their origin. He says after discussing various alternatives that «one inclines more and more of late to the view that the penetrating rays are a phenomenon whose origin is to be sought in the cosmos» <sup>(2)</sup>.

Millikan and Otis on the other hand concluded from their new Pike's Peak absorption data that if any of the penetrating rays which they found on the Peak were of cosmic origin they had to be more penetrating, or less strong, than corresponded even with the reduced values now found by Kolhörster, viz. 2 ions at sea level, absorption coefficient .25 per meter of water. The mean coefficient of the radiation which they found on Pike's Peak was but slightly less than that of thorium *D* and a large part of it was certainly of local origin. They brought to light in these experiments no new evidence for the existence of rays of cosmic origin. Indeed up to 1925 there appears from the literature to have been no feeling of certainty in any quarter that the existence of rays of cosmic origin had been proved. The increase in ionization in closed vessels up to nearly 10 miles was an undoubted fact and Kolhörster's glacier experiments were favorable to the cosmic ray interpretation; but the possibility of the radioactive contamination of a glacier are not small, nor do its irregular shape and proximity to land masses adapt it well to reliable absorption coefficient measurements. Further Hoffmann <sup>(3)</sup> in Germany with an extraordinarily fine technique had in 1925 pronounced against the existence of rays of cosmic origin. Also

---

<sup>(1)</sup> Radioactivity - «Bull. Nat. Research Council», Kovarih and McKeehan, p. 114, 1925.

<sup>(2)</sup> «Neuerdings neigt man immer mehr der Ansicht zu, die Höhenstrahlung als eine Erscheinung aufzufassen, deren Ursprung im Kosmos zu suchen ist». And again: «Da für die erstere Auffassung der Höhenstrahlung als einer aus den höheren Atmosphärenschichten stammenden bisher keinerlei direkte Andeutung gefunden wurde, so sprechen die augenblicklichen Verhältnisse mehr zugunsten einer kosmischen Erklärung».

<sup>(3)</sup> HOFFMANN - «Phys. Zeit.», 26, 40, 669, 1925.

in America Swann <sup>(1)</sup> was convinced that the work of himself and his collaborators with the ionization in vessels at pressures up to 75 atmospheres was incompatible with the cosmic ray interpretations of the penetrating radiation.

In 1925, however, Millikan and Cameron got unambiguous evidence from their own point of view of a penetrating radiation which had to be of cosmic origin. It was indeed weaker and more penetrating than had corresponded to preceding estimates, having an ionizing power at sea level of but 1.4 ions per cc. per sec., an absorption coefficient which became as small as .18 per meter of water, and a definite spectral distribution, the longest wave-lengths found having a value, computed from A. H. Compton's formula,  $\lambda = .00063A$ , the shortest .00038A. This last is but one-thirtieth the wave-length of the very hardest gamma rays.

These experiments consisted in sinking sealed electroscopes in deep, high-altitude, snow-fed lakes, and thus finding, to take a particular case, that the ionization in Muir Lake (altitude 11800 ft. or 3590 m.) decreased steadily with depth from 13.3 ions per cc. per sec. at the surface to 3.6 ions at 60 ft. (18 m.) below the surface, below which point there was no further measurable decrease with instruments of such sensibility as were being used. *This — was the first time the zero of an electroscope—the reading with all external radiations completely out cut—had been definitely determined and the results accordingly began to show that it was possible to make with certainty determinations of the absolute amount of the penetrating radiation.*

Up to the point to which we have thus far described the experiment it proved merely either the existence at the surface of the lake of a radiation so hard as to be able to penetrate 60 feet (18 m.) of water before becoming completely absorbed, or else a very strange distribution of radioactivity in the water of the lake.

---

(1) DOWNEY - « Phys. Rev. », 20, 186, 1922; FRUTH, « Phys. Rev. », 22, 109, 1923.

But, next, by taking similar readings in another deep, snow-fed lake, 300 miles farther south and having an altitude 6700 ft. (2060 m.) lower, *we found a similar curve but with each reading displaced just six feet upward.* But six feet of water was exactly the equivalent in absorbing power, where the mass absorption law holds, of the layer of atmosphere lying between the altitudes 11800 ft. (3590 m.) and 5100 ft. (1530 m.).

This experiment, supplemented by later similar findings in other lakes, therefore proved definitely three things:

First, that the effects in Muir Lake had not been due to any radioactivity which happened to be distributed in the water in a particular way.

Second, that the source of the rays was not at all in the layer of atmosphere between the two altitudes, for this layer acted in every particular like an absorbing blanket, having precisely the absorption that it should have *if the rays came in wholly from above.*

Third, that in different localities 300 miles apart, north and south, the rays were *exactly* alike at the same altitudes.

These facts combined with the further observation made both before and at this time, that within the limits of our observational error, the rays came in equally from all directions of the sky, and supplemented finally by the fact that the observed absorption coefficient and total cosmic ray ionization at the altitude of Muir Lake predict satisfactorily the results obtained in the 15.5 km. balloon flight, *all this constitutes pretty unambiguous evidence that the high altitude rays do not originate in our atmosphere, very certainly not in the lower nine-tenths of it, and justifies the designation cosmic rays,* the most descriptive and the most appropriate name yet suggested, for that portion of the penetrating rays which come in from above. We shall discuss just how unambiguous the evidence now is at this moment after having presented our new results.

These represent two groups of experiments one carried out in Bolivia in the High Andes at altitudes up to 15400 ft.

(4620 m.) in the fall of 1926 and the other in Arrowhead Lake and Gem Lake, California in the summer of 1927.

The experiments in the High Andes had four prime objectives as follows:

- 1) To see whether in lakes in the southern hemisphere the altitude ionization curve would coincide with that found in lakes in the northern hemisphere. This curve was particularly sensitive in the very high altitude lakes obtainable in the High Andes and the spectral distribution found in 1925 could be more accurately tested. If the northern hemisphere and the southern hemisphere curves coincided it would go a long way toward eliminating the possibility that the rays are generated by the incidence of high speed beta rays on the very outer layers of our atmosphere—about the only hypothesis which could put the source of these rays in the last tenth of the air about the earth. For such beta rays would be expected to be influenced by the earth's magnetic field so as to generate stronger radiation over the poles than over the equator. In latitude 17, south, we should be completely screened from such pole effects, particularly if we could get into suitable high altitude pockets in the mountains.

- 2) To obtain further crucial tests of the C. T. R. Wilson hypothesis that these rays may be due to the integration of the effects of the impact in the earth's atmosphere of electrons endowed with many millions of volts of energy acquired in thunder storms. Lakes in suitable pockets in the High Andes would be completely screened from such effects. Also a comparison of the rays found in thunder storm areas with those found in large regions like California which are comparatively free from thunderstorms might furnish check observations upon the point.

- 3) By determining as outlined above the zero readings of new electroscopes to obtain new checks on our value of the ionization due to the cosmic rays at sea level, a quantity upon which as yet there have been wide divergences between the results of different experimenters.

4) To get into suitable pockets or valleys in very high mountains where the rays are three or four times as intense as at sea level, and there to make more reliable tests on directional effects in cosmic rays—in particular to see whether the Milky Way is more or less effective than other portions of the sky in sending these rays into the earth.

On all these four points we obtained, despite unfortunate accidents with two of the electroscopes, satisfactory and definite information.

As to (1) we obtained on the surface of Lake Titacaca (alt. 12,540 ft. - 3822 m.) readings which corresponded very nicely with similar ones taken at Muir Lake, California. Also in Lake Miguilla near Caracoles, Bolivia (alt. 15,000 ft. - 4500 m.) we obtained readings which fell satisfactorily on the extrapolated Muir Lake curve. If then there are any geographical differences in the altitude-ionization curve they are beyond the limits of our present observational technique.

As to (2), Lake Miguilla is a small lake surrounded on all sides by mountains several thousand feet high. It would be completely shielded from rays having their origins in thunderstorms anywhere on earth. Further, off the coast of Central America, we took a long series of readings in the wireless room on ship board on a night on which a brilliant display of lightning was going on along the coast, and we compared the results with readings taken on the California coast, which is almost entirely free from thunderstorms, without bringing to light the slightest difference. The C. T. R. Wilson hypothesis is therefore quite definitely eliminated.

As to (3) we took the zeros of two of our electroscopes by sinking them to sufficient depths and then made an elaborate series of sea level observations on the ship all the way from Mollendo, Peru, to Los Angeles. *We found no variation in sea level reading with geographical position* and but slight differences between the ionizations in different instruments though they had volumes nearly in the ratio 1 to 2 and different sorts of walls. The mean value



of the sea level ionization thus directly observed was but a few tenths of an ion above the mean of the sea level cosmic ray ionizations given by the two curves of our preceding report. These values were 1.4 for electroscope No. 1 and 1.6 for electroscope No. 3—mean value 1.5 which is thus checked approximately though not yet accurately (see below) since the ionization due to the radioactive matter in the air above the ocean must be very small. The main uncertainty in this present value 1.5 for the sea level ionization lies in the determination of the capacities of the electroscopes, and in uncertainties in the effect of electroscope walls. Upon the latter effect we shall make a later report.

As to (4) we took two long series of observations each lasting three days at an altitude of 15,400 ft. (4620 m.) in a deep valley from which the Milky Way was in sight for a period of 5 or 6 hours and then practically out of sight for another 6 hours. The value of the cosmic rays which entered our electroscopes in this valley was 3.6. *We could detect no difference at all in the value of the readings when the Milky Way was overhead and when it was out of sight.* Our error in the mean values of these readings could scarcely be more than 0.1 ion. Even if we double this estimate so as to have a wide factor of safety we may conclude at least that the Milky Way exerts no influence upon the cosmic rays which it is yet within the power of the instruments used to detect, and that this should mean that the rays coming from the direction of the Milky Way are not 6 % greater nor less than are those coming from the portion of the heavens at right angles to the Milky Way. This is in agreement with our preceding less discriminating measurements and also with recent very careful work (at sea level) by Hoffmann and Steinke <sup>(1)</sup> who can find there no directional effect in cosmic rays at all; but it is at variance with results reported by Büttner <sup>(2)</sup> and Kolhörster <sup>(3)</sup>. This

(1) STEINKE - «Zeit. f. Phys.», 42, 570, 1927.

(2) BÜTTNER - «Zeit. f. Geophys.», 2, 190, 1926.

(3) KOLHÖRSTER - «Naturwissenschaften», 14, 936, 1926.

present work was, however, probably done under quite as favorable conditions as have ever been used. It is very important to obtain unambiguous evidence upon this point. No entirely reliable conclusions about the origin of the rays can be drawn until it is settled. As yet the case for a favored region from which the rays come does not seem to have been established, but more sensitive tests can be made and will be made in the near future.

The object of the new group of experiments at Arrowhead and Gem Lakes, begun early in 1927, was to use an increased electroscope sensibility and an increased accuracy in the determination of the electroscope constants, for the sake of introducing greater precision into cosmic ray determinations and placing the whole subject upon a more strictly quantitative basis.

As already indicated, different observers are still wide apart on the absolute value of the ionization, though a considerable group of us now find it between one and two ions at sea level. This, however, can scarcely be called quantitative agreement. But this could hardly be expected, since no observers except ourselves have thus far been able to determine the zeros of their instruments; so that all values of ionizations except ours must be regarded as estimates rather than measurements. Our own values suffer from rather large uncertainties, possibly 10 %, though probably less, in the determination of the capacities of our electroscopes.

As to mean absorption coefficients Kolhörster and ourselves are now in reasonable agreement, but no one except ourselves had until very recently brought to light the inhomogeneity of the rays, though the latest results by Hoffmann and Steinke lead them to support provisionally our findings and to suggest that in the mixture of cosmic rays some may exist even harder than the hardest brought to light by us. These we found to have an absorption coefficient equal to .18 per meter of water, which corresponds, if computed by Compton's equations, to a wave length  $0.00038\text{\AA}$  or an

equivalent generating potential of 32,630,000 volts. Hoffmann <sup>(1)</sup> in order to explain his latest sea level readings assumes components of hardness corresponding to a wave length, computed in the same way, of .00029Å or an equivalent generating potential of 41,000,000 volts.

We began in the fall of 1926 to build new electroscopes of greater sensibility to the cosmic rays in the hope of determining the intensities of these rays more precisely and studying their *spectral distribution* more discriminatingly; in particular we wished to test for the presence of still harder rays than could be brought to light by the sensibility of our preceding instruments; for there were theoretical reasons for suspecting that still harder rays might exist. These electroscopes will be described in detail in more technical papers. Suffice it to say here that we can now measure the capacities of our electroscopes to a few parts in a thousand (.79 electrostatic units is the capacity of the instruments with which the following results have been obtained), and that we are now using eight times the sensibility to cosmic rays that we have heretofore employed; so that at sea-level we have in our electroscope 11 cosmic ray ions to play with instead of 1.4 and at Muir Lake about 49 instead of 5.

In carrying out experiments with this electroscope in Gem Lake this summer the ionization at the surface of the lake was 33.6 per c.c. per sec. and it decreased with depth of immersion, *regularly and very smoothly to a zero value of 2.6. But this asymptotic value of the ionization-depth curve was only reached at a depth of 164 feet (50 m.)* instead of at about 54 feet (16.2 m.) as in our preceding 1925 Arrowhead experiments. This does not represent a discrepancy between the two sets of results. It means only that the ionization-ordinates of the curve have now been multiplied eight-fold by the increased sensibility. In spite of this the series of ionization-depth readings taken with the new electroscope falls much more smoothly upon the curve, i.e. shows less

(1) HOFFMANN - « Ann. der Phys. », 82, 417, 1927.

scattering, than was the case before; so that by improvements in technique the actual sensibility has been multiplied considerably more than eight-fold. It is this increased sensibility and precision of measurement alone which is responsible for the fact that at depths between 54 feet and 164 feet ionization is now clearly shown which was before masked by observational uncertainties.

Taking into account the absorption of the atmosphere above Gem Lake, which is the equivalent of 7.45 meters of water, *the new experiments reveal rays so penetrating as to pass through 57 meters (190 ft.) of water, or 5 m. (16.7 ft.) of lead before being completely absorbed.*

The new curve can be analyzed for spectral distribution much more reliably than has been heretofore the case; but it is very satisfying that analyzed by the method before used. the portion in the neighborhood of the elevation of Arrow-head yields precisely the same coefficient as did the former curve in the same region, namely .23 per meter of water while *the lowest part of the curve yields the coefficient .1 per meter of water so that we have here brought to light rays nearly twice as penetrating as those heretofore found by us.* Computed as before the shortest wave length is now  $.00021\text{\AA}$  the equivalent generating potential of which is 59,000,000volts, very considerably higher than the estimates made by Hoffmann.

Our total curve now extends from an absorption coefficient of  $\mu = 0.25$  per meter of water to  $\mu = 0.1$ , or in equivalent wave-lengths computed as heretofore,  $.00053\text{\AA}$  to  $.00021\text{\AA}$ , *a range of between one and two octaves.* If the computations are made by Dirac's formula <sup>(1)</sup>, which is probably more trustworthy than Compton's, the relative values do not change, but the absolute frequencies or energies are increased about 30 %.

*The cosmic ray sea-level ionization in this electroscope, reduced to atmospheric pressure, is the same that we before published for electroscope No. 1, namely close to 1.4 ions per*

---

(<sup>1</sup>) DIRAC - "Proc. Roy. Soc.", 109, 206, 1925.

cc. per sec., and the error here should be, for this electroscope, less than a per cent.

But what can now be said with reference to the possible source of these extraordinary rays? Their penetrating power alone—or frequency, computed by whatever formula—obviously requires that they correspond to changes of some sort taking place within the nucleus itself, since no extra nuclear charges can possibly be associated with anything like such energies. The simplest hypothesis is that to which we called attention in our 1925 paper, namely that these rays are produced by direct encounters between the nuclei of atoms and high speed electrons. It is true that the mere potential energy of separation of the electron from the nucleus is not enough in the case of the light atoms, without a larger disappearance of mass than there is as yet reason to suppose takes place. Our most energetic rays heretofore found corresponded, it will be remembered, very closely to the energy change—loss of mass—accompanying the union of four atoms of hydrogen into one atom of helium, but the new measurements give rays of practically double this energy, but still only about  $1/15$  of that to be expected from the complete transformation into radiation of the energy of separation of the positive and negative electrons; so that *there is as yet no direct experimental ground for supposing that this last sort of annihilation of mass occurs.*

If, however, there are processes widely distributed throughout the universe by which electrons become endowed with many millions of volts of energy—C. T. R. Wilson calls upon thunderstorms on the earth as one such process—then there is no difficulty in calling upon the encounters between such electrons and the nuclei of atoms, however light, to act as sources of the observed rays. We shall not here attempt to list possible causes for such high speed electrons but if we postulate their existence the cosmic rays follow at once. For from the best of spectroscopic evidence the astronomer now populates interstellar space with not less than one atom per cubic inch. Furthermore

from the ionized state of the calcium atoms which are found in interstellar space Eddington <sup>(1)</sup> estimates that the temperature of space, defined by the mean kinetic energy of agitation of the atoms and electrons therein found, is about 15000° C., i.e. higher than the surface temperature of the sun or of that of most of the stars.

Again, no radiations of the sort here considered, if generated in the interiors of stars, could possibly get out, since they follow the mass absorption law, and according to the foregoing experiments, are all absorbed in a thickness of 190 feet of water. This thickness might be multiplied many, many fold before getting through the merest outer skin of a star. The mass equivalent of this thickness will be reached by going out in any direction to a distance of  $16^9$  light-years, on the assumption that space is studded with one atom per cubic inch. These considerations, if correct, indicate that the directions of the sun or the stars are not likely to differentiate themselves from other directions as sources of these rays, and all observers are agreed that the sun at least does not so differentiate itself.

But if high speed electrons are postulated as a source of these rays why not let these high speed electrons be the rays themselves? Why assume short ether waves at all? The answer is that we know experimentally that through the photo-electric process the same energy can be interchanged without loss between ether waves and electrons. Also according to Ellis's results these quantum laws are followed quite as well in nuclear as in extra nuclear changes. The degradation of the energy into heat, however, takes place primarily when the energy is in the electronic carrier. In other words the absorption coefficient of beta rays is a hundred or more times greater than that of ether waves of the same energy; so that electrons set into motion, by the Compton process or otherwise, very rapidly degrade the energy when it gets into them in any locality; but its transport through space in the

---

(1) EDDINGTON - *Stars and Atoms*, p. 69, « Oxford Press », 1927.

concentrated form (which corresponds to high penetrating power) must take place when it is in the form of ether waves.

It is therefore quite futile to postulate as the source of the observed rays the bombardment of the air in the outer tenth of our atmosphere by high speed electrons of the same maximum energy. If such high speed electrons could enter the top of our atmosphere in sufficient quantity they would indeed produce just such rays as we observe; but the difficulty is *that they would have been doing so all through space*, and it would be the ether waves with their high penetrating power rather than the high speed electrons with their relatively low penetrating power which would reach our atmosphere in quantity. It would be only in case the high speed electrons were in the main generated relatively near us, as in the sun or nearer stars, and had not yet had space, before reaching the earth, to have their energy dissipated into heat or transformed into the more penetrating rays, that this argument would be invalid.

*But this last case is precisely the one that has been eliminated by our failure to find that the sun has any appreciable influence upon this radiation.* For if the direction of the sun stood out above other directions in the heavens as one in which high speed beta rays were superabundant it would of necessity also be a direction in which the cosmic rays were generated in abnormal abundance. It seems quite impossible then on this theory of their origin to limit the source of the rays to the upper tenth of our atmosphere or to any astronomically near-by regions.

But again the foregoing considerations as to the distance from the earth at which the rays originate apply with ever greater force to any hypothesis involving either spontaneous or induced nuclear changes not associated with electron impacts, for matter in the upper tenth of our atmosphere must upon any such hypothesis be endowed with properties entirely unlike any which matter just a little closer to us or more remote from us possesses. Now while matter in remote regions of the universe may well be assumed to be

endowed with properties which do not manifest themselves on earth it would be a violation of the principle of minimum hypothesis to assume that a thin ring of matter just beyond us has properties which matter neither more remote nor more near possesses. We can see no possible way, then, of assigning to the rays any other than a cosmic origin; and if the Milky Way does not differentiate itself from other parts of the sky as a source of the rays, and our experiments thus far have failed to find any such differentiation, then *the rays must come, in the main, from beyond the Milky Way*, i.e. either from the spiral nebulae, if these are uniformly distributed throughout the heavens, or else from « the cloud in space ».

From the results of our 1927 experiments we are now for the first time able to compute with a fair degree of confidence the total energy per sq. cm. per sec. that flows into the top of the earth's atmosphere in the form of the cosmic rays. It comes out  $3.1 \times 10^{-4}$  ergs cm.<sup>-2</sup> sec<sup>-1</sup>, or just one tenth the total energy coming into the earth's atmosphere in the form of star light and heat.

---

Mr. McLENNAN: I am very interested in the experiments carried out by Prof. Millikan, the more so I have worked also for 6 or 7 years in the same field i.e. the penetrating radiation of ions. I would just like to ask what is the value in ions per cubic centimetre per second of the penetrating radiation at the surface of the earth, because I made experiments with vessels of ice so as to have no radioactivity in the walls and registered the ions per cubic centimetre per second to about 2.5. Working with the same method at the same place we got later about 4 ions per cubic centimetre per second. Working about 4 meters under earth level we got a reduction of about 1.25 ions. This is all we could do at the time as we had not the instruments.

Mr. MILLIKAN: The ionization due to the cosmic rays at sea level is 1.4 to 1.5. At the level of the sea or of a large lake anyhow you will get 1.4 to 1.5 ions above the zero of your electroscope.



You should have had with an ice electroscope an instrumental zero of very nearly zero-value. Therefore your lowest value i.e. 2.5 is not in disagreement with our values of the ionizing power of the cosmic rays at sea-level.

Mr. McLENNAN: I would ask further how far did you go down under the surface of the earth and how many ions per cubic centimeter per second did you get.

Mr. MILLIKAN: We went down to 120 feet and the lowest zero reading of any of the electroscopes used was 3.4 ions. The electroscope was of steel and should have had a higher zero reading that is to be expected with an electroscope of ice.

Mr. RUTHERFORD: I think what you have shown is that it comes from above the point of your observations.

Mr. MILLIKAN: The top of the atmosphere with small amounts of matter at the existing temperature cannot possibly be in doubt with the property of limiting the rays considerably.

Mr. RUTHERFORD: If I may be allowed to make some remarks as Chairman I would like to lay a special stress on the difficulties of the experiments carried out by Prof. Millikan, of the difficulty of getting accurate measurements on this subject. I am sure that all of you will agree that the experiments described by Prof. Millikan are very interesting and you will be thankful to him and his collaborators for continuing the study and improving their results, so that we may rely on the results they obtain. There is one point that I like to mention about cosmic radiation and the radiation coming from the milky way. I would like to be sure that these radiations of which Prof. Millikan speaks are indeed partially of cosmic origin instead of having their origin in our atmosphere. C. T. R. Melson has estimated that there must be in the atmosphere electrons moving at a very high speed and due to thunderstorm discharges. Under ideal atmospheric conditions he estimated that these electrons might move with an energy of the order of many millions volt. We have thus the possibility of electric effects like those found in the penetrating radiation.

Mr. MILLIKAN: I have made careful observations to test the Wilson hypothesis and found it completely untenable, for example

in California where I live there are almost no thunderstorms that they are of the rarest occurrence. I had compared observations on the radiation found inside sheet lead screens in California with those which I obtained in the midst of violent thunderstorms, in origin of coast of Mexico where such storms were very prevalent and had not found a particle of difference. Further the hypothesis was completely irreconcilable with the observed blanketting effect of the atmosphere upon the radiations effect which definitely shows that radiations come from above and in many my observations the experiments themselves were higher than levels at which the electric discharge has taken place in greatest number. Furthermore with such an explanation it would be quite impossible to explain the effects obtained in valleys surrounded on all sides by mountains as in the experiments made in Bolivia last summer. Even these most penetrating rays cannot pass through mountains. Therefore the Wilson hypothesis may be definitely laid aside as completely inadequate.



# Sur la propagation balistique de la lumière

## Nouvelle théorie des étoiles variables

par

M. M. La Rosa — Palermo

Dans la présente communication je me propose de soumettre au jugement des gens compétents les preuves astronomiques que, depuis quatre ans, j'ai développées concernant la « propagation balistique » de la lumière ; en d'autres termes, je me propose de rappeler les arguments qui, selon moi, démontrent que la vitesse de la lumière émise par une source en mouvement est la somme de la vitesse caractéristique  $c$  (de la lumière émise par une source en repos) et de la vitesse  $v$  que la source possède par rapport à l'observateur <sup>(1)</sup>.

---

<sup>(1)</sup> On a cru que je voulais remettre en discussion la théorie de Ritz et l'opposer à l'Electrodynamique de Lorentz-Einstein. Je dois, à la vérité, dire que mon but a été tout différent, beaucoup plus modeste, mais aussi plus précis : j'ai voulu seulement démontrer que dans la propagation de la lumière, le mouvement de la source intervient et probablement en accord avec le principe de composition des vitesses de la Mécanique Classique ; *et cela sur le terrain même des faits de l'expérience.*

C'est pour cela que dans mes travaux j'ai toujours affirmé « l'applicabilité du principe balistique à la propagation de la lumière » mais je n'ai jamais fait « de la théorie balistique de la lumière ».

Il est d'autre part évident que les théories ondulatoires quelles que soient leur formes, ne peuvent pas s'accorder avec *ce fait nouveau*, qui impose pour cela même, une revision de la théorie. Et je pense, que la propagation balistique pourrait s'accorder de la manière la plus naturelle, et sans remaniements compliqués à la conception quantistique de la lumière.

\* \* \*

Voici le point de départ de mes raisonnements: ayant examiné les considérations faites par le prof. De Sitter relativement aux anomalies que (en appliquant à la propagation de la lumière le principe balistique) l'on devrait prévoir dans le domaine des observations sur les étoiles doubles, j'ai réussi à démontrer que ces anomalies peuvent, dans certaines conditions, être inappréciables et que, de plus, ces conditions peuvent être considérées comme satisfaites dans le cas des *binaires* <sup>(1)</sup> choisies par le prof. De Sitter lui-même comme fondement de sa démonstration contraire au principe balistique.

En reprenant l'examen des « conséquences » auxquelles le principe balistique nous conduit quand il est appliqué aux observations des étoiles doubles, j'ai trouvé que le phénomène principal qui doit en dériver consiste en une variation périodique de l'intensité lumineuse des étoiles *doubles*. Cette variation peut et doit se présenter non pas pour toutes les étoiles de cette nature, mais seulement pour celles dont la période, la vitesse orbitale et la distance de la Terre satisfont à une certaine limitation.

C'est par cette voie, et *absolument sans le vouloir*, que je suis arrivé à esquisser une « théorie générale » des phénomènes des étoiles variables et des étoiles « nouvelles », théorie qui s'est démontrée en accord avec les faits, qui a pu brillamment répondre aux objections qui lui ont été adressées, et qui a déjà à son actif de belles confirmations « a posteriori » (l'explication de la curieuse dépendance qui existe entre l'ampleur du changement de lumière et la couleur par laquelle il s'observe, dépendance découverte par M. Nordmann sur  $\beta$  Lyrae et  $\delta$  Cephei, et confirmée sur d'autres étoiles par d'autres observateurs).

La nouvelle théorie se fonde sur les deux hypothèses suivantes: 1.<sup>o</sup>) toutes les « variables » sont des « binaires » ou des

(<sup>1</sup>) Voir la Note à la page 274.

étoiles « complexes », c'est-à-dire qu'elles sont formées de deux astres ou davantage, qui tournent autour du commun centre de masse, suivant des orbites situées sur des plans peu inclinés par rapport au rayon visuel ; 2.°) la lumière se propage en obéissant au principe balistique.

Prenons, pour simplifier, le cas d'une étoile « double » constituée par un astre central à peu près immobile et par un « compagnon » qui tourne d'un mouvement uniforme suivant un cercle situé dans un plan qui contient la visuelle ; et appelons  $t$  les temps de départ des rayons de l'étoile mobile, et  $T$  ceux d'arrivée à l'observateur : l'application du principe balistique nous amène à la relation.

$$T = t + \frac{d}{c - v \cos \omega t}$$

ou, en première approximation, à la relation

$$T = t + K\tau_0 + Kb\tau_0 \cos \omega t$$

dans laquelle  $d$  est la distance (en km.) entre l'étoile observée et la Terre ;  $v$  la vitesse tangentielle du compagnon ;  $\tau_0$  le temps d'une rotation ;  $\omega = 2\pi/\tau_0$  la vitesse angulaire ;

$$K = \frac{d}{c\tau_0} ; \quad b = \frac{v}{c}.$$

En représentant graphiquement cette équation, on obtient une « sinusoïde oblique » (fig. 1) inscrite dans une bande limitée par deux droites inclinées à  $45^\circ$  sur les axes coordonnées. Sa largeur suivant l'axe  $OS$ , étant égale à  $2Kb\tau_0$ , est négligeable dans le cas où  $Kb$  est pratiquement négligeable. En pareil cas, la courbe ne se différencie pas de la droite  $ZZ'$  (d'équation  $T = t + K\tau_0$ ) qui représente la loi de correspondance  $T = f(t)$  dans l'hypothèse d'après laquelle la lumière se propagerait avec une vitesse indépendante du mouvement de la source.

Cela veut dire que, pour toutes les « binaires » pour lesquelles le produit  $Kb$  est petit — c'est-à-dire où  $d$  et  $v$  sont petits et  $\tau_0$  grand — aucun effet observable ne peut se présen-

ter en conséquence de l'hypothèse balistique sur la vitesse de la lumière <sup>(1)</sup>.

Eh bien, on trouve que, pratiquement ces conditions sont satisfaites dans le cas des étoiles binaires sur lesquelles les lois du mouvement des étoiles « doubles » ont été découvertes et étudiées, soit au moyen du télescope, soit au moyen du spectroscopie. Pour ce motif, l'argument de De Sitter contre l'hypothèse balistique perd toute valeur, quelle qu'elle soit.

Quand le produit  $Kb$  acquiert des valeurs appréciables (pratiquement  $> 0,01$ ), la courbe  $T = f(t)$  s'écarte notablement de la droite  $ZZ'$ ; et alors les effets dépendant de l'« application du principe balistique » deviennent appréciables, et il nous faut chercher aussitôt en quoi ils doivent principalement consister.

Si nous regardons les courbes  $T = f(t)$  (fig. 1), le premier fait qui nous frappe est qu'elles peuvent être coupées en plusieurs points par une droite parallèle à l'axe  $OX$ .

Ce fait se vérifie lorsque  $Kb > 1/2 \pi$ , et il signifie que l'observateur doit, en un même moment, recevoir superposés les rayons que l'étoile émet en plusieurs moments, c'est-à-dire en des positions diverses. Par suite, l'observateur devrait voir simultanément plusieurs images de l'étoile; mais, en général, ce fait n'est pas observable, parce que les diverses images ne sont pas séparables télescopiquement, et cela à cause de la condition relative à  $Kb$ .

Mais indépendamment de ce fait — qui a sa grande importance pour permettre d'expliquer la constitution complexe des raies du spectre observé dans certaines étoiles variables et dans presque toutes les étoiles nouvelles —, il doit s'en présenter un autre dépendant de la façon dont se comporte le rapport  $\Delta T/\Delta t$  (ou plus exactement de la façon dont se comporte l'inverse de la somme des  $\Delta T/\Delta t$  qui correspondent au même instant d'observation).

Ce rapport varie manifestement avec  $T$ , et d'une manière périodique, présentant des maxima et des minima; c'est-à-

---

(1) C'est le cas des binaires choisies par De Sitter.

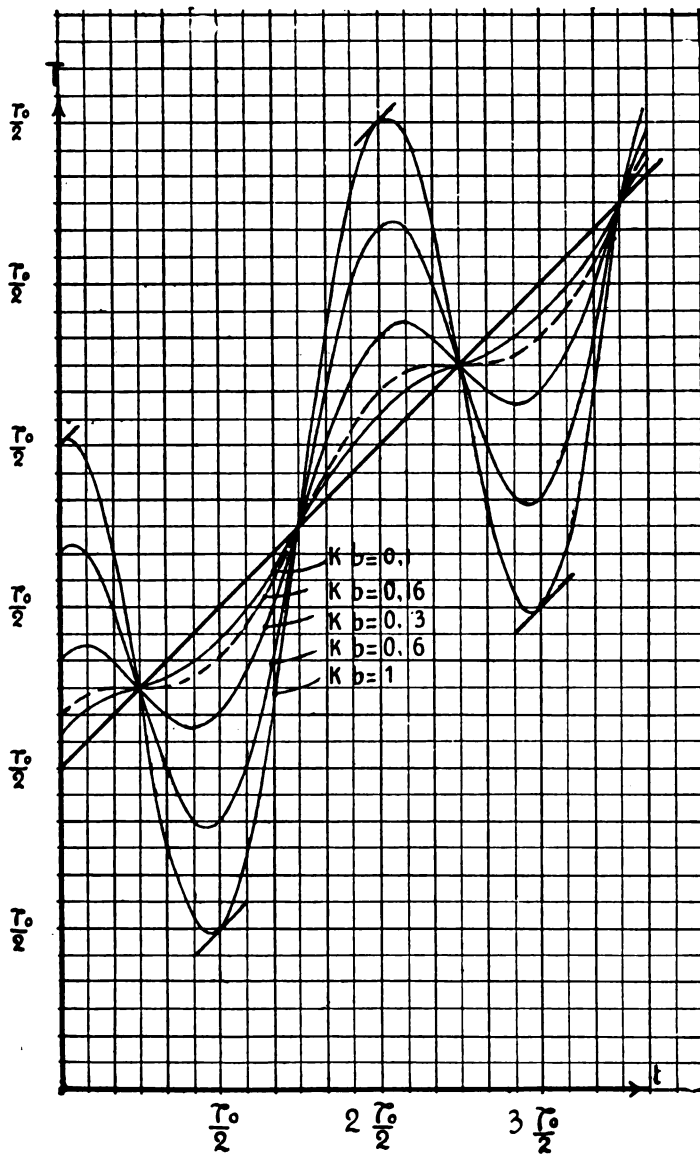


Fig. 1



dire qu'il signifie que la lumière que l'observateur reçoit dans un intervalle déterminé  $\Delta T$  (le tout petit temps d'observation) est celle que l'étoile a émise dans un intervalle  $\Delta t$ , différent de  $\Delta T$ . Pour préciser, tant que  $\Delta T/\Delta t$  est inférieur à 1, la lumière reçue est émise dans un intervalle plus grand que  $\Delta T$ , de sorte que l'on constate une concentration de lumière, et, par suite, l'intensité observée devra être plus grande que l'intensité « véritable » (c'est-à-dire que celle correspondante à la propagation avec vitesse constante).

Elle passe par un maximum quand  $\Delta T/\Delta t$  passe par le minimum.

L'inverse a lieu lorsque  $\Delta T/\Delta t$  devient supérieur à 1; l'intensité observée sera alors moindre que l'intensité « véritable » et passera par un minimum quand  $\Delta T/\Delta t$  sera au maximum.

Conclusion : si une des « composantes » d'une étoile double (ou plus complexe) satisfait à la condition  $m < Kb$  ( $m$  étant un nombre dépendant des moyens d'observation et ne différant peut-être pas beaucoup de 0,01) l'étoile double présentera des variations périodiques d'intensité lumineuse, c'est-à-dire qu'elle sera une « étoile variable ».

Sans insister sur les détails, je dirai que l'analyse que j'ai faite m'a conduit non seulement à prévoir l'existence d'« étoiles variables », mais à établir les caractères que cette « variabilité » prévue peut présenter dans diverses conditions, en nous faisant retrouver d'une manière facile et presque complète les faits présentés par toutes les étoiles « variables » et même par les étoiles « nouvelles ».

Je rappelle simplement que la théorie ici esquissée m'a permis, entre autres choses :

1. de vérifier que les courbes de lumière auxquelles conduisent immédiatement les considérations que nous venons de faire sont des images parfaites des courbes de lumière tracées sur la base des observations astronomiques dont les variables du type  $\beta$  Lyrae ont été l'objet;

2. qu'en admettant l'hypothèse, plus que justifiée, tout à fait naturelle, que l'orbite suivant laquelle tourne le

« compagnon » est elliptique, on prévoit des courbes de lumière comme celles des variables du type  $\eta$  Aquilae et  $\delta$  Cephei, auxquelles ne peut convenir l'« explication de l'éclipse » <sup>(1)</sup>;

3. qu'en admettant que les variables du type Mira Ceti <sup>(2)</sup> soient des « étoiles complexes », c'est-à-dire dotées de *deux ou plus de deux compagnons* décrivant des orbites elliptiques, on prévoit des courbes de lumière à période variable avec des maxima et des minima variables eux aussi c'est-à-dire que l'on explique les phénomènes compliqués des « variables » à grande période.

Contre cette théorie balistique des « variables » on a soulevé de la part du Prof. Thirring et du Prof. Bernheimer une objection qui est apparue bien grave à tous les yeux et à laquelle je n'ai pu répondre auparavant à cause de ma santé.

L'objection est la suivante:

Dans ma première esquisse théorique, j'avais affirmé qu'avec les étoiles binaires pour lesquelles le produit  $Kb$  de la formule (1) est supérieur à une certaine limite (qui était établie voisine de 10 dans ma première note) l'intensité lumineuse devrait être presque constante.

Cependant les auteurs cités ont remarqué qu'il y a des binaires qui nous apparaissent comme variables, tandis que le produit  $Kb$  est dix fois supérieur à la limite indiquée.

Cette circonstance m'a conduit à examiner de nouveau les raisons qui m'avaient conduit à établir la limitation  $Kb < 10$ , j'en ai reconnu l'inexactitude et je suis parvenu à la conclusion que lorsque  $Kb$  est grand, malgré le grand numéro des images simples qui par leur superposition constituent « l'image » de l'étoile observée (on démontre que ce numéro est presque égal à  $4Kb \pm 1$ ), on doit encore constater une variabilité. Elle doit, dans ce cas, prendre ce caractère de discon-

<sup>(1)</sup> Cfr. C. Cannata « Rend. Acc. Lincei ».

<sup>(2)</sup> C'est après que j'eus formulé, pour la première fois, l'hypothèse de la « nature complexe » des variables de cette classe que fut faite la découverte d'un premier « compagnon » de Mira Ceti.

tinuité, que l'on observe dans le groupe très important qui est constitué par les étoiles appelées « Blinksterne ».

Les détails de cette analyse, qui ne peuvent trouver place ici seront publiés ailleurs <sup>(1)</sup>. Je me bornerai ici à éclairer le point essentiel. On démontre aisément — et on peut le concevoir après l'inspection des diagrammes — que lorsque  $Kb$  a une grande valeur presque toutes les images simples ont des intensités aussi petites (correspondantes à de grandes valeurs du rapport  $\Delta T/\Delta t$ ) que leur ensemble ne forme pas une image aussi intense que la *vraie* image de l'étoile (Voir les courbes de la fig. 2). Il y a seulement un petit nombre entre elles (ce nombre pour  $Kb < 80$  ne peut pas dépasser 4, et pour  $Kb < 160$  ne peut pas dépasser 8), qui peuvent prendre une intensité  $> 1$ , et dans certains moments des valeurs bien grandes. En considérant tout cela, on comprend aisément que l'apparition de ces images singulières, laquelle a lieu de temps en temps — dans des fractions de la période qui sont d'autant plus courtes que  $Kb$  est plus grand — et d'une manière presque brusque, doit produire des variations brusques dans l'intensité lumineuse de l'étoile en donnant naissance de cette manière aux phénomènes qui caractérisent ce groupe des variables dont nous avons parlé tout à l'heure.

Enfin, eu égard à la forme elliptique de l'orbite, et à la possibilité de l'éclipse d'une composante à cause de l'autre (possibilité qui est admise dans toutes les théories existantes jusqu'à maintenant et qui est bien naturelle), on arrive à expliquer aisément tous les phénomènes présentés par les variables discontinues du type Algool.

En conclusion, la nouvelle analyse non seulement ôte toutes les objections présentées, mais aussi complète la théorie des variables, et de cette manière, renforce l'hypothèse balistique qui en est l'unique base.

Ici, je devrais m'arrêter; mais avant de laisser la parole, je me permets de relever l'étrange accueil que certains savants ont fait à mes travaux.

---

(1) « Memorie della Società Astronomica Italiana ».

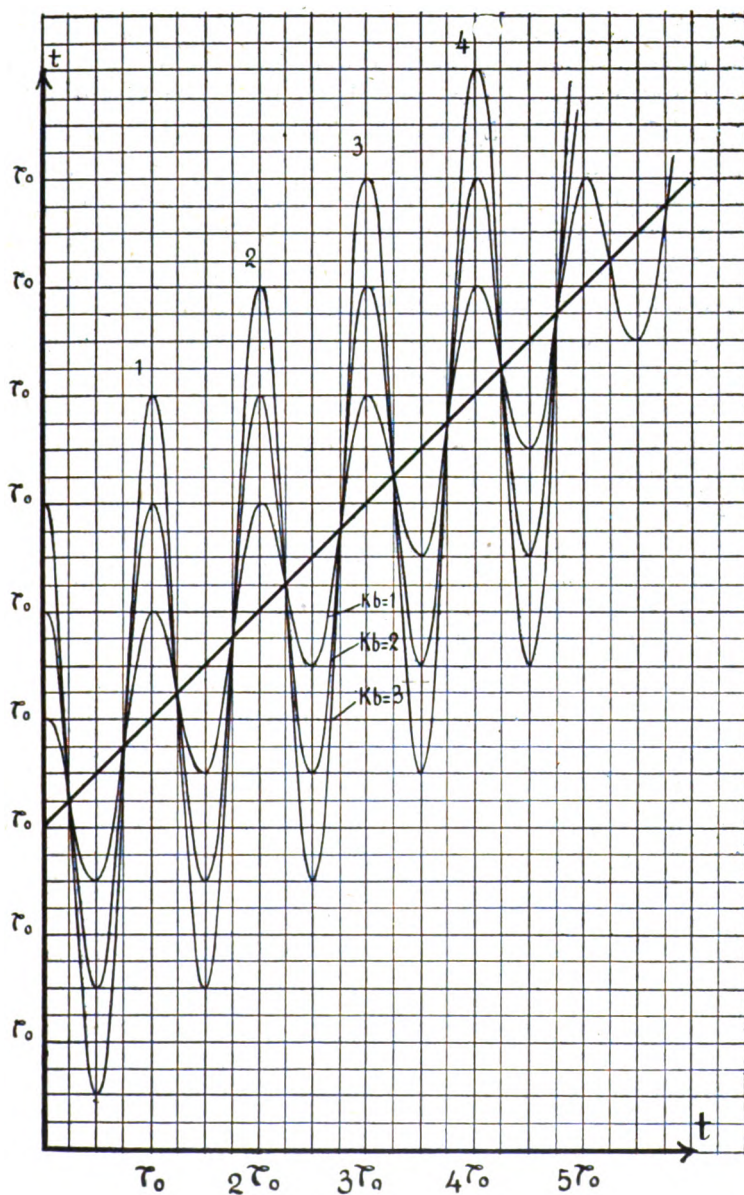


Fig. 2

Plusieurs physiciens les regardent avec intérêt, mais ne se prononcent pas, attendant de l'astronomie la confirmation des « applications » que j'ai faites du principe balistique dans le domaine des phénomènes relatifs aux « étoiles variables ». Par là, ils considèrent implicitement comme insuffisante la preuve tout à fait imposante qui découle de l'accord merveilleux entre la *prévision* et les *faits*, accord qui a transformé tout d'un coup, en une *véritable théorie générale* des phénomènes des « variables », ce qui n'était qu'une déduction aprioristique du principe balistique.

Plusieurs astronomes trouvent ingénieuse et persuasive la « théorie balistique des variables »; mais ils réclament, avant de l'accueillir, que l'exactitude du *principe balistique* soit démontrée par les physiciens, d'une façon indépendante de la théorie des étoiles variables.

De deux points de vue différents on envisage comme des choses *distinctes* et, dans une certaine mesure, indépendantes, *ce qui est une seule chose*: la recherche d'une « *preuve décisive* » de *l'applicabilité ou de la non applicabilité du principe balistique à la propagation de la lumière*.

Cette preuve consiste — suivant la discussion que nous avons faite — à chercher si les étoiles binaires (ou plus complexes) donnent lieu, dans certaines conditions, à un phénomène de *variabilité de la grandeur apparente*.

Et, de ce phénomène, la discussion que nous avons faite fixe les conditions, et les particularités avec lesquelles il doit se développer, et les circonstances par lesquelles il doit être accompagné.

*L'exacte correspondance de ces prévisions avec les faits est donc la seule preuve que l'on puisse demander. Et elle a été atteinte de façon indiscutable* <sup>(1)</sup>.

Elle est sortie claire, de la correspondance parfaite entre les *prévisions* et les *faits*. La théorie « des variables » est la

---

(1) Tout au moins sur le terrain qualitatif, puisqu'il n'est pas encore possible de s'appuyer sérieusement sur la connaissance des distances stellaires pour procéder à une véritable confrontation quantitative.

*preuve, et une preuve formidable, en faveur du principe balistique!*

Rompres artificieusement cette unité essentielle et demandes à l'astronomie la confirmation de l'« application » du principe balistique et à la physique la démonstration du principe balistique, c'est chercher en dehors de la réalité les éléments pour recomposer cette unité que l'on a artificieusement détruite.

J'ai attribué ce malentendu à la connaissance incomplète que les lecteurs étrangers ont pu acquérir de mes écrits à cause de la difficulté de la langue; et j'espère être heureusement réussi maintenant à combler la lacune.

---

M. LORENTZ: Je trouve que la relation du Prof. La Rosa a été vraiment intéressante. Je peux dire à ce que j'en peux juger, n'étant pas un astronome, qu'il me semble que cette explication de la variabilité est très belle. Mais je trouve aussi certaines difficultés en l'adoptant. Laissons de côté le principe théorique, dont parlera, je crois, Mr. Giorgi et bornons nous à l'observation. Si vous considérez une étoile double dont l'orbite a été déterminée très exactement vous voyez qu'elle correspond aux lois ordinaires, tandis que le principe balistique une fois appliqué devrait déranger complètement l'orbite que nous avons calculée.

M. LA ROSA: On peut dire que le cas d'étoiles dont l'orbite est exactement calculée est justement le cas des étoiles doubles qui sont les plus prochaines, et j'ai démontré que si l'étoile est très proche de nous, c'est à dire  $Kb$  est très petit, les dérangements que le principe balistique laisse prévoir sont très petits et dans les limites des erreurs d'observation; c'est pour cela que l'orbite ne change pas.

M. LORENTZ: Mais il faut calculer les valeurs numériques des variations.

M. LA ROSA: Je les ai calculées pour les étoiles télescopiques et j'ai trouvé que les corrections à faire sont négligeables.

M. LORENTZ: J'ai toujours pensé que l'étoile double à orbite bien calculée devrait varier si le principe balistique est réellement vrai comme l'on dit.

M. LA ROSA: Oui, on peut démontrer que tout ce que l'on peut s'attendre est — si  $Kb$  est petit — un changement de la valeur de l'excentricité de l'orbite; ce qui n'est pas possible de vérifier, par l'observation, car il n'y a pas d'autre manière de mesurer cette grandeur. Concluant: les excentricités jusqu'ici admises ne sont pas les véritables. — Voilà tout.

# L'elettrodinamica di Ritz e la teoria balistica delle radiazioni Osservazioni critiche

G. Giorgi - Roma

1. - Nel 1908 W. Ritz ha presentato una nuova teoria sui fenomeni ottici ed elettrodinamici, la quale, contrapponendosi alle teorie classiche che attraverso Fresnel, Maxwell e Lorentz, hanno evoluto fino a quella di Einstein implica concezioni del tutto nuove sull'andamento dei fenomeni che si propagano attraverso lo spazio vuoto (etere). Se questa teoria dovesse venire accettata, i fondamenti stessi di tutta la Fisica resterebbero perturbati.

Ora, nonostante le prevenzioni contrarie che si sono accumulate contro lo schema di Ritz, lo stato attuale è che nè le discussioni intervenute tra fisici e astronomi, nè gli esperimenti fatti hanno fornito ancora la prova decisiva che occorrerebbe per abbandonare la costruzione balistica definitivamente.

È mio proponimento riferire riassuntivamente con un giudizio critico sugli argomenti che si possono addurre in un senso o nell'altro, per fissare lo stato delle cognizioni attuali.

Adempio al dovere di riconoscere il valido aiuto che mi ha dato la D.ssa A. Cabras, la quale mettendo a mia disposizione il materiale che ha raccolto in un lungo e intelligente esame su tutti i precedenti della questione, ha reso possibile l'adempimento di questo mio compito <sup>(1)</sup>.

---

<sup>(1)</sup> Il lavoro della D.ssa Cabras è ora in corso di pubblicazione nelle « Memorie della R. Accademia dei Lincei » e rinvio ad esso il lettore per



Procedo ora col discutere prima teoricamente la teoria balistica nelle sue motivazioni prime, indi col prendere in esame i diversi dati di fatto raccolti con l'osservazione e l'esperimento.

2. — La dottrina di Ritz parte da questi ragionamenti teorici:

In primo luogo Ritz obietta alla concezione di un mezzo luminifero e propagatore di azioni elettromagnetiche (etere o spazio fisico), tipo Fresnel-Maxwell-Lorentz, — ovvero, possiamo dire, alla fondazione dell'elettrodinamica e dell'ottica su equazioni differenziali, — per le seguenti ragioni:

a) le equazioni differenziali del campo elettromagnetico date da Lorentz, conducono non solamente all'integrale conosciuto, ma a un integrale generale che ha quattro termini. Il primo di essi è quello da tutti accettato, che rappresenta onde divergenti dalla materia. Questo si ricava, come è noto, in funzione di « potenziali ritardati » di questo tipo

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} V(x, y, z, t) = \iiint \frac{\varrho}{r} d\xi d\eta d\zeta \\ \mathbf{A}(x, y, z, t) = \frac{1}{c} \iiint \frac{\varrho \mathbf{w}}{r} d\xi d\eta d\zeta \end{array} \right.$$

dove:  $r$  è la distanza fra il punto  $(x, y, z)$  e il punto  $(\xi, \eta, \zeta)$ ;  $\varrho$ ,  $\mathbf{w}$  sono la densità di elettrizzazione e la velocità della materia elettrizzata che esistevano nel punto  $(\xi, \eta, \zeta)$  all'epoca  $\left(t - \frac{r}{c}\right)$ ;  $c$  è la velocità della luce. Un secondo termine rappresenterebbe onde che convergono sulla materia, e che si possono ricavare in modo parallelo, partendo da potenziali « anticipati » anzichè ritardati. Un terzo termine rappresenterebbe onde convergenti e divergenti insieme. Un quarto

---

tutte le notizie bibliografiche e per informazioni sui particolari degli esperimenti e delle discussioni che si sono svolte sino ad oggi. (Annotazione aggiunta durante la stampa del presente volume).

termine infine sarebbe più generale ancora e porterebbe a convergenze e divergenze anche nello spazio libero.

La teoria di Lorentz, al pari di tutte quelle dello stesso tipo, per non incontrare conseguenze contrarie alla realtà, mantiene uno solo di questi termini. Ma ciò è quanto dire che i fatti reali non sono espressi dalle equazioni differenziali del campo, ma da equazioni integrali, di portata più ristretta. Si noti che per escludere gli altri termini non basta invocare con Poincaré le condizioni di regolarità e di annullamento a distanza infinita. E allora, secondo Ritz, il tentativo di fondare la Fisica su equazioni differenziali deve considerarsi fallito. E dobbiamo riguardare come leggi fondamentali della natura quelle espresse da equazioni integrali, che esprimono azione propagata direttamente a distanza, ma in tempo finito.

b) I fenomeni dell'etere vengono conosciuti solo quando le perturbazioni del campo incontrano la materia. Quindi sembra preferibile eliminare la nozione di etere e di fenomeni dell'etere, cioè qualunque nozione di campo, e cercare di esprimere semplicemente la legge secondo cui gli elementi di materia agiscono gli uni sugli altri nello spazio e nel tempo.

c) La localizzazione dell'energia elettromagnetica nell'etere, che ha costituito uno dei principi informatori di Maxwell, e che ha condotto a riguardare il mezzo fisico come dotato di un certo grado di sostanzialità, riesce indeterminata. E più ancora riesce indeterminato il flusso d'energia. Si possono dettare infinite espressioni, diverse rispettivamente da quelle di Maxwell e di Poynting, e che fisicamente sono equivalenti in tutte le conseguenze osservabili. Inoltre, se la localizzazione si ammette per l'energia elettromagnetica, è naturale ammetterla anche pei campi gravitazionali, di cui è veicolo lo stesso mezzo; e si sa che facendo questo (come ha mostrato il Volterra), si giunge a energie negative o a stati instabili.

d) Non si sono potute constatare conseguenze del trascinarsi attraverso l'etere. E allora, per mantenere una dottrina fondata su principi differenziali si è dovuta modi-

ficare la teoria di Maxwell e Lorentz introducendo la relatività einsteiniana.

Ritz trova che questa è una complicazione non desiderabile, e che perturba troppo la fisica. Egli pensa che la mancanza di fenomeni di trascinamento vada piuttosto interpretata come una prova della non esistenza dell'etere. I fatti relativistici dovrebbero allora essere esplicitati, descrivendo le azioni elettromagnetiche siccome dipendenti dalle distanze mutue dei corpi e dal loro moto relativo, e rinunciando a far figurare in equazione gli stati perturbati di un mezzo.

3. — Seguendo queste direttive, Ritz ha sostituito ai principi informatori delle dottrine di Fresnel, Maxwell e Lorentz un principio che dal punto di vista matematico è affine a quello dell'emissione newtoniana, ma pur senza ammettere la materialità dei corpuscoli e senza negare le onde. Egli ha postulato cioè che *le azioni elettromagnetiche si trasmettono a distanza con le stesse leggi come se fossero proiettili lanciati dai corpi materiali*. Il fatto, sperimentalmente constatato, di onde capaci di interferenza, non è incompatibile con questo postulato, perchè può essere spiegato ammettendo che da una sorgente irradino successivamente azioni positive e negative.

Senza fare ipotesi sul meccanismo fisico del fenomeno, Ritz si preoccupa solo di dettare uno schema di leggi matematiche dell'elettrodinamica, soddisfacenti a questi principi. Per riuscire a questo, egli osserva che in base alla teoria elettronica, tutti i fenomeni osservabili si riducono alle azioni fra gli elettroni; e queste azioni a loro volta dipendono dalle leggi dei potenziali, che sarebbero dati dalle (1). Basta quindi modificare semplicemente le (1) ammettendo che il principio balistico valga per l'emissione dei potenziali. La forma delle (1) resta inalterata, ma come sistema di riferimento per ogni potenziale emesso bisogna prendere un sistema inerziale che sia cinematicamente tangente <sup>(1)</sup> al punto materiale emittente considerato nel momento dell'emissione; in altre parole, nel

(1) Dico *cinematicamente tangente* per denotare il fatto che un sistema abbia rispetto a un altro, in un dato istante, velocità relativa nulla.

binomio  $t - \frac{r}{c}$ , il denominatore  $c$  invece di essere una costante deve essere la somma algebrica della costante nota  $c$ , e della velocità componente d'avvicinamento della particella presa però all'istante medesimo  $t - \frac{r}{c}$ .

Adottando queste modificazioni, le formole dell'elettrodinamica, e quelle dell'ottica che ne conseguono, formano ancora un sistema coerente; un sistema però nel quale le equazioni differenziali non trovano più posto, e che parte direttamente da equazioni di tipo integrale. Le conseguenze direttamente osservabili in tutti i comuni esperimenti rimangono le stesse come nelle altre teorie; di fronte ai fenomeni di trascinamento, l'ipotesi di Ritz rende ragione dei risultati noti altrettanto bene quanto la teoria einsteiniana, perchè data l'emissione balistica, che segue le leggi stesse dei proiettili, i fatti osservabili all'interno di un ambiente non sono influenzati da un moto uniforme dell'ambiente stesso; ma viene conservata l'universalità del tempo e delle misure di spazio, e la invariabilità delle masse, e così tutta la meccanica galileiana. Esperienze più sottili, fatte con scale di distanze o di tempi o di velocità più grandi, potrebbero rivelare diverse conseguenze fra le diverse teorie: quindi la nuova teoria non è puramente formale, e consente un'indagine concreta.

4. — Siccome i ragionamenti di Ritz sono finora gli unici moventi concettuali verso la teoria balistica, esaminiamoli attentamente.

Gli argomenti *a)* e *b)* sono sottili e ingegnosi, ma anche troppo sottili, perchè applicandoli al suono conducono a dimostrare che l'aria non esiste. Le equazioni di propagazione delle perturbazioni sonore, cioè quelle del tipo

$$\frac{1}{a^2} \frac{\partial^2 \psi^2}{\partial t^2} - \Delta \psi = 0.$$

sono paragonabili a quelle del potenziale elettrico e delle componenti del potenziale-vettore magnetico nello spazio

vuoto; e al pari di esse conducono a integrali generali composti di più termini, che rappresentano onde divergenti, onde convergenti, onde miste, e onde originate nel mezzo; e solo il primo di quei termini corrisponde alle onde sonore osservate in natura. Poichè le condizioni di regolarità e di annullamento all'infinito non bastano per escludere gli altri termini, dovremmo con Ritz concludere che i fenomeni sonori trovano la loro ragione d'essere soltanto in equazioni integrali, e che il fenomeno fisico rappresentato dalle equazioni differenziali, cioè la perturbazione elastica che si propaga da luogo a luogo in un mezzo vibrante è una nostra finzione. Anche la seconda parte del ragionamento di Ritz è applicabile, perchè le onde sonore vengono solo a nostra conoscenza quando escono da corpi vibranti o vengono assorbite da solidi riceventi; e quando noi udiamo il suono di una campana, possiamo porre in relazione diretta il fatto della campana che vibra, e la sensazione del nostro orecchio. E se non conoscessimo l'esistenza dell'aria per altra via e non avessimo constatato (osservando la velocità del suono prodotto da un proiettile) che la propagazione del suono non si uniforma alla legge balistica, potremmo concludere per l'esistenza di potenziali sonori lanciati dai corpi, e rigettare l'ipotesi che l'aria intervenga nel fenomeno.

Al ragionamento *e*) osserviamo che il concetto della localizzazione dell'energia ha bensì ispirato Maxwell (il quale spingeva la materializzazione dell'etere molto oltre), ma non forma parte integrante nè preponderante nella sua teoria, quale la concepiamo ora nello schema di Lorentz. Del resto, anche la localizzazione dell'energia cinetica nei corpi materiali varia secondo lo stato di moto della piattaforma di riferimento. Dovremmo per questo negare che l'energia cinetica appartenga ai corpi materiali? Inoltre, queste anomalie si presentano solo nella fisica pre-relativista: nella teoria einsteiniana, alla nozione di energia localizzata nell' $S_3$  si sostituiscono altri invarianti nell' $S_4$ , che non sono ugualmente fuggitivi. E trova così risposta, se non erro, anche l'obiezione tratta dal confronto coi campi gravitazionali.

5. — Ma ancora più importante è l'esame del ragionamento *d*). Anzitutto i fatti relativistici osservati (esperienze di Michelson e Morley, di Trouton e Noble, di Rayleigh e Brace, di Kennedy, etc.) sono spiegati dalla teoria di Einstein altrettanto naturalmente come da quella balistica; perchè entrambe sono teorie relativiste, che hanno in comune il postulato primo (indipendenza dei fenomeni osservabili entro una piattaforma, dal moto uniforme di essa), e differiscono solo pel postulato secondo (indipendenza della velocità della luce dal moto relativo della sorgente e della piattaforma su cui si fanno le osservazioni); — e il disfavore con cui Ritz vede la costruzione di Einstein non è poggiato su altro che su quel sentimento di repulsione che le innovazioni contenute nella teoria einsteiniana incontrarono al loro primo apparire. Una ragione di preferenza però potrebbe Ritz vantare veramente, se la sua ipotesi conducesse a una relatività doppia, cioè a una relatività non solo pei moti uniformi ma anche pei moti vari. Sembra questo a prima vista, perchè le leggi di trasmissione delle azioni da corpo a corpo che la teoria balistica ammette sono quelle stesse dei proiettili, cioè della dinamica ordinaria. Ora io ho dimostrato altra volta <sup>(1)</sup> che le leggi fondamentali della dinamica possono venire completamente rappresentate da equazioni che sono invarianti anche rispetto a tutti i moti vari degli assi di riferimento; con esperienze interne, *puramente dinamiche*, non si possono distinguere due ambienti che differiscano per un moto accelerato qualunque. Questa stessa relatività doppia non si verifica nella teoria einsteiniana, nemmeno nella seconda forma (la così detta relatività generalizzata); se qualcuno ha interpretato questa seconda forma come una relatività estesa dai moti uniformi ai moti vari, si deve ad equivoco, o a diverso modo di esprimersi: le equazioni della seconda relatività sono invarianti rispetto ai moti vari, ma

---

<sup>(1)</sup> G. GIORGI, *La questione del moto assoluto nelle leggi fondamentali della dinamica*. « Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo », vol. 34, 1912, pp. 301-332.

solo nella parte generica, non nei valori specifici dei coefficienti di tutti i fenomeni; e gli assi inerziali, che Einstein espressamente considera, e che riducono a forma canonica l'espressione del tensore fondamentale, sono assi privilegiati, che permettono di distinguere moti accelerati da moti uniformi <sup>(1)</sup>. La ragione di queste differenze fra le equazioni dinamiche e le equazioni di Einstein sta in ciò che queste ultime contemplano un gruppo di fenomeni più esteso. Appena si esce dal campo delle leggi fondamentali di dinamica (intendo dire, le leggi che esprimono la relazione tra forze e accelerazioni), gli assi inerziali, e i sistemi privilegiati *Alfa* si incontrano tanto in esperienze comuni (non più però di semplice dinamica, nel senso di cui sopra, ma dove entri in giuoco l'effetto del « campo inerziale »; così i tre proiettili di Lange, il pendolo di Foucault, il giroscopio, i pendoli d'accelerazione, le orbite gravitazionali) quanto anche nel campo ottico con esperienze sottili sul moto vario (Sagnac, Michelson e Gale, e simili). Queste esperienze permettono appunto di distinguere, mediante osservazioni interne, due piattaforme che abbiano accelerazione relativa. La teoria di Ritz, non può prescindere da questi fatti e non può rendersi indipendente dai riferimenti *Alfa*; perchè se vero è che all'atto dell'emissione l'« azione » (diciamo così) proiettata dalla sorgente, conforma il suo stato di moto iniziale alle leggi della sola dinamica, e quindi a una relatività doppia, il suo moto successivo è determinato dal campo inerziale, e procede a guisa di un proiettile, e non può essere simultaneamente uniforme rispetto a tutte le piattaforme. In effetto, nelle equazioni di Ritz gli assi inerziali intervengono, e lo abbiamo messo in evidenza nel formulare il suo principio fondamentale; passando a una piattaforma non inerziale, le equazioni stesse perdono la loro forma privilegiata.

La realtà è che lo spazio vuoto di materia ponderabile,

---

(1) Veggasi quanto ha detto nella Nota *I moti vari e l'etere*, « Rendiconti della Pontificia Accademia delle Scienze (Nuovi Lincei) », vol. 38, 1925, pp. 170-181.

se non può costituire riferimento per la velocità, funziona invece da riferimento per le accelerazioni; poichè questo è, poichè gli effetti di trascinamento dovuto al moto vario esistono, poichè Ritz, sia pure inconsapevolmente, ha dovuto conservarli in equazione, una delle funzioni del mezzo propagante (etere, o spazio fisico, o spazio vuoto) permane. Possiamo dire che come l'aria si conosce dagli effetti di velocità, così l'etere si riconosce da quelli di accelerazione. Lo schema di Ritz non realizza il desiderato di eliminare l'etere, nè potrebbe realizzarlo senza discostarsi dai fatti. Semplicemente toglie all'etere una parte della sua materialità; ma questa correzione alla teoria di Maxwell e Lorentz si trova egualmente nella teoria di Einstein come in quella balistica: entrambe ottengono che l'invarianza delle leggi fisiche esista rispetto ai moti uniformi, non rispetto a quelli vari.

*Viene così a mancare il principale incentivo teorico verso la teoria balistica.* Questa, a mio avviso, è una considerazione ben grave. E se può aver valore il giudicare in astratto, osserverò che la costruzione di Ritz si discosta dalle concezioni tradizionali in modo assai più grave che non quella di Einstein; perchè facendo dipendere tutto da equazioni integrali, Ritz viene ad ammettere che il passato (un raggio di luce emesso quattro minuti fa dal Sole) possa influire sul futuro (arrivo di questo raggio sulla Terra, di qui a quattro minuti) senza passare pel tramite del presente. Il modo di concepire i rapporti di causalità e le leggi tutte della filosofia naturale viene sovvertito dai suoi fondamenti, senza che si veda un motivo per farlo.

\* \* \*

6. — Cessata la ragione d'essere principale delle ipotesi balistiche, diminuisce di molto la nostra fiducia preventiva; ma non per questo siamo autorizzati a respingerle. Esse costituiscono uno schema possibile di spiegazione di fatti noti; equivalente alla teoria einsteiniana. L'esperienza solo può dire l'ultima parola.



Questa ultima parola non è ancora stata detta. Un esperimento decisivo non si lascia facilmente impostare; e in un argomento così fondamentale sarebbe pericoloso affidarsi a un *experimentum crucis*. Molti fatti sono stati raccolti, in campi diversi della fisica, da cui gli autori hanno creduto trarre conclusioni alternativamente favorevoli e contrarie alla teoria di Ritz. Il giudizio non si presenta facile. Vogliamo riunire questi fatti in quattro gruppi, e ragionare su ciascuno.

7. PRIMO GRUPPO. — Osservazioni astronomiche relative a spostamenti di tempo e sovrapposizioni di immagini di corpi celesti, che dovrebbero verificarsi nella teoria balistica.

Come è noto, il De Sitter per primo ritenne poter confutare la teoria balistica, obbiettando che nel caso di una stella percorrente un'orbita (caso delle stelle doppie) e situata a grande distanza da noi, i raggi di luce emessi da diversi punti dell'orbita avrebbero dovuto viaggiare con diversa velocità verso la Terra, e quindi arrivare a sovrapporsi, o a mostrare apparenti deviazioni dalle leggi kepleriane. Questa obiezione parve per qualche tempo decisiva; ma il La Rosa molto ingegnosamente produsse uno schema di spiegazioni in base al quale l'applicazione delle ipotesi balistiche alle stelle doppie avrebbe portato conseguenze conformi e non già contrarie ai fatti conosciuti. L'interessamento nuovo che in tempi recenti si è avuto intorno alla teoria balistica, è quasi interamente dovuto al lavoro scientifico del La Rosa.

Se non che, i calcoli del fisico di Palermo, mentre sono stati sufficienti per confutare le prime e troppo facili obiezioni dei contraddittori, e per rivolgerle in argomenti a favore, provocano altre difficoltà quando si tratta di applicarli a certi gruppi di stelle, e soprattutto a stelle lontane. Di qui, altri argomenti contrari che sono stati esposti da Zurhellen, da Bernheimer, e più recentemente da Wataghin.

La discussione, fra le due parti contendenti, è stata complessa, ma frammentaria, e non facile a riassumere; lascia però l'impressione che da ognuno degli argomentatori sieno

stati raccolti di preferenza i fatti che giovavano a una tesi particolare.

Ecco, in breve, l'impostazione dei fatti e degli argomenti: Considerata una stella che fa parte di una doppia, e quindi percorre un'orbita, essa ha verso la Terra una velocità radiale che è funzione periodica del tempo, molto vicina alla sinusoidale. Nell'ipotesi balistica questa velocità radiale si addiziona algebricamente con la velocità fondamentale della luce,  $c$ . Costruendo allora un diagramma che abbia per ascisse le epoche di emissione, e per ordinate le epoche d'arrivo dei raggi, si ottiene una curva che molto approssimativamente può essere descritta come una sinusoide ad asse inclinato. Le sinuosità, in confronto all'inclinazione generale acquistano maggiore importanza per le stelle lontane e a periodo breve; più precisamente la configurazione dipende da un certo rapporto, che La Rosa indica con  $K\beta$ , e che se denotiamo con  $j$  l'accelerazione centripeta orbitale della stella, e con  $D$  la sua distanza (in misura lineare), risulta anche uguale alla frazione  $\frac{Dj}{2\pi c^2}$ .

Se il valore di questo rapporto è piccolo, il diagramma è quasi rettilineo, e ogni ascissa lo incontra in un punto solo; se è molto grande, l'incontro può avvenire in molti punti, il che significa sovrapposizione di raggi emessi in tanti istanti diversi. Ne conseguirebbero, secondo i casi, fenomeni vari, come: variazioni periodiche d'intensità luminosa, sdoppiamento o anche moltiplicazione o espansione di righe spettrali, etc. Queste previsioni vengono messe a confronto coi fenomeni osservati sulle stelle doppie e su quelle variabili presunte doppie. I confronti più interessanti vertono sopra stelle, o molto lontane (parallasse incerta), o i cui elementi orbitali e persino il carattere di doppie sono presuntivi. Di qui, e secondo il grado di fiducia che viene accordato a questi elementi, originano le deduzioni in un senso e nell'altro.

Nella questione, molto intricata, è mancato finora il giudice finale.

8. SECONDO GRUPPO. — Esperienze terrestri, o semi-terrestri, su effetti di primo ordine, dipendenti dalla velocità.

Abbiamo questo dato di fatto: Con tutti gli spettroscopi, a prismi, a reticolo di riflessione, e a reticolo di trasmissione, e con tutti gli interferometri, e con qualsiasi apparecchio, si verifica l'effetto Doppler, in funzione della sola velocità relativa della sorgente e dell'osservatore. Qui effetto Doppler va inteso nel senso più largo: cioè spostamento di tutte le righe dello spettro, e variazione di quella quantità  $\lambda_1$  che quando tutto è fermo misura la lunghezza d'onda  $\lambda$ , ma che se qualche parte del sistema è in moto, potrebbe anche equivalere ad altra cosa.

L'effetto non dipende dalla velocità assoluta d'insieme del sistema (sorgente più ambiente ricevitore); esso avviene con le stesse leggi come se dipendesse dalla frequenza d'arrivo  $\nu'$  e come se la velocità fosse sempre  $c$ . In altre parole, lo spettro risulta lo stesso come se sorgente e osservatore rimanessero fissi, e come se la luce avesse la lunghezza d'onda

$$\lambda_1 = \frac{c}{\nu'}.$$

Queste conseguenze si verificano:

a) fra stelle e Terra: misura di velocità radiali di stelle (con Terra che si avvicina e che si allontana), che si eseguono ogni giorno sotto ogni forma, e con risultati concordanti anche se fatte con strumenti di tipo diverso. Quelle di stelle singole sono soggette a elasticità d'interpretazione, perchè non si conosce la loro velocità per altra via, ma vi è come controllo il fatto del moto terrestre; quelle di stelle doppie hanno un altro riscontro perchè corrispondono alle leggi kepleriane, e vengono eseguite anche sulle doppie risolvibili.

b) fra altri corpi celesti (satelliti, etc.) e la Terra.

c) fra i bordi del Sole e la Terra (esperienza di Tolman del 1910, criticata però da Michelson e da Majorana perchè la rifrazione dell'atmosfera solare può introdurre causa di perturbazione forte).

d) con sorgenti terrestri in quiete rispetto all'osservatore e a tutti gli apparecchi; nel qual caso è ben certo che l'effetto Doppler è nullo qualunque sia il moto terrestre.

e) con sorgenti terrestri in moto, che mandano luce diffusa, nel qual caso l'effetto Doppler è positivo: esperienza di Fabry e Buisson, che ora si può eseguire in qualunque laboratorio, con apparecchi che si trovano in commercio.

f) con luce proveniente da raggi canale: esperienze di Stark, e di Paschen.

g) con luce proveniente da sorgenti terrestri fisse, riflessa su specchi in moto, e ricevuta da un osservatore fisso con apparecchi fissi (esperienza di Belopolski del 1901, con spettroscopio a prismi; esperienze di Galitzin e Willip, del 1907, con spettroscopio a reticolo; esperienza prima di Majorana, del 1917, con interferometro).

h) con sorgenti terrestri in moto, con  $v = 100$  m/sec circa: esperienza seconda di Majorana, del 1918, la luce essendo emessa da archi di mercurio, riflessa su specchi, e ricevuta con interferometri.

In un primo momento queste diverse esperienze sono state interpretate deducendone valori della velocità della luce e della lunghezza d'onda. Ma si è riconosciuto poi (ragionamenti di Michaud del 1919, e di Pauli) che nelle interpretazioni entravano ipotesi le quali influiscono sul risultato. Si trattava di sapere se gli apparecchi misurano in realtà la lunghezza d'onda vera  $\lambda$ , oppure la frequenza d'arrivo  $\nu'$ ; e per decidere su questo manca di conoscere con quali leggi la luce si comporta incontrando reticoli in moto, e si trasmette attraverso corpi in moto, e si riflette su corpi in moto. Sembra che l'effetto Doppler sia stato osservato anche facendo assorbire i raggi da una sostanza con assorbimento selettivo (come vapori di mercurio), la quale allora dovrebbe agire come un vero frequenziometro: ma l'esperienza dovrebbe essere ripetuta in ogni condizione, verificando quantitativamente se l'effetto è uguale a quello ottenuto cogli altri apparecchi.

Per confrontare le tre teorie, classica (cioè conforme a

Fresnel, Maxwell e Lorentz), einsteiniana, e balistica, alla stregua di questi fenomeni, consideriamo una piattaforma di riferimento inerziale, e in essa un'asse  $Ox$ , su cui esista una sorgente dotata di velocità  $u$  nel senso delle  $x$  positive, e che funzioni come radiatore isocrono emettendo luce, non quantizzata, con frequenza  $\nu$ , verso le  $x$  positive. Questa luce sia ricevuta, in un punto la cui ascissa è maggiore di quella della sorgente, da un osservatore dotato di velocità  $w$  nel senso delle  $x$  positive. Indichiamo con  $\lambda = \frac{c}{\nu}$  la lunghezza d'onda che si avrebbe se la sorgente fosse ferma; con  $c_0$ ,  $\lambda_0$ ,  $\nu_0$  la velocità della luce, la lunghezza d'onda e la frequenza misurate da un osservatore fisso con la piattaforma; con  $c'$ ,  $\lambda'$ ,  $\nu'$  le stesse quantità misurate dall'osservatore mobile di cui sopra. Nell'ipotesi che  $u$ ,  $w$  siano piccole in confronto a  $c$ , abbiamo i seguenti valori

| VALORI DI                                                                    | ipotesi classica        | ipotesi einsteiniana      | ipotesi balistica     |
|------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|---------------------------|-----------------------|
| $c_0$ = velocità della luce osservata sulla piattaforma fissa                | $c$                     | $c$                       | $c + u$               |
| $\lambda_0$ = lunghezza d'onda misurata sulla piattaforma fissa              | $\lambda \frac{c-u}{c}$ | $\lambda \frac{c-u}{c}$   | $\lambda$             |
| $\nu_0 = \frac{c_0}{\lambda_0}$ = frequenza misurata sulla piattaforma fissa | $\nu \frac{c}{c-u}$     | $\nu \frac{c}{c-u}$       | $\nu \frac{c+u}{c}$   |
| $c'$ = velocità della luce misurata dall'osservatore mobile                  | $c - w$                 | $c$                       | $c - u + w$           |
| $\lambda'$ = lunghezza d'onda misurata dall'osservatore mobile               | $\lambda \frac{c-u}{c}$ | $\lambda \frac{c-u+w}{c}$ | $\lambda$             |
| $\nu' = \frac{c'}{\lambda'}$ = frequenza misurata dall'osservatore mobile    | $\nu \frac{c-w}{c-u}$   | $\nu \frac{c}{c-u+w}$     | $\nu \frac{c-u+w}{c}$ |

Ne risulta che se le indicazioni di qualcuno degli apparecchi ricevuti finora usati dipendessero dalla lunghezza d'onda ricevuta, si potrebbero, in questa ipotesi non quantitativa, rigettare in base ai fatti osservati la teoria classica e la teoria balistica. Ma se, come abbiamo ogni ragione di ritenere, tutti i risultati delle osservazioni dipendono dalla frequenza d'arrivo, tutte e tre le teorie si accordano ugualmente bene coi fatti osservati, perchè i tre rispettivi valori di  $\nu'$  non differiscono nel primo ordine. Osservo che questa conseguenza, nei rapporti delle prime due teorie è d'accordo col teorema sugli stati corrispondenti di Lorentz (quindi un argomento in più per dedurre che gli strumenti debbano segnare in funzione della frequenza d'arrivo); e probabilmente un teorema consimile si può enunciare nei riguardi della teoria balistica <sup>(1)</sup>.

Ma la tabella di cui sopra vale nel caso classico di radiazioni emesse da vibratorii isocroni. Oggi dobbiamo ritenere che nei fenomeni ottici intervengono radiazioni quantizzate; e allora le deduzioni divengono incerte, per le ipotesi molteplici che si possono associare al meccanismo della quantizzazione. Ammettendo questo modello rappresentativo, che la luce sia emessa e si propaghi *come se* a ogni quanto corrispondesse un treno d'onde, e che la frequenza assoluta interna del treno d'onde sia data dalla formola di Planck e quindi sia funzione solo del quantitativo d'energia emessa, ecco quanto segue.

Nella teoria classica, il moto della sorgente influirebbe sulla distanza fra i treni d'onde, ma non sulla lunghezza d'onda, e non sulla frequenza d'arrivo delle onde che compongono il treno; e quindi la teoria classica sarebbe in con-

---

<sup>(1)</sup> Una dimostrazione fatta da Wataghin porterebbe, è vero, a concludere che nei reticoli di diffrazione i risultati sono funzione della lunghezza d'onda. Di qui però conseguirebbe che la teoria di relatività può comprovarsi con effetti di primo ordine, in contraddizione col teorema di Lorentz e con quanto è ammesso generalmente. È quindi da ritenere che nella dimostrazione stessa sia implicita qualche ipotesi che, modificata, condurrebbe a risultati diversi.



trasto netto coi fatti osservati. Ciò è d'accordo con un'osservazione di Schrödinger che solamente la teoria relativista sia riconciliabile con la fisica quantistica. Ma è facile vedere che anche la teoria balistica (la quale è relativista anch'essa) divide con la teoria einsteiniana questo privilegio. Infatti, nell'ipotesi di Ritz, sarebbe bensì inalterata la lunghezza d'onda interna ai quanti, ma questi avrebbero velocità  $c + u$ , e quindi la frequenza d'arrivo sarebbe, fino al primo ordine di grandezza, la stessa come nella teoria di Einstein. In conclusione, fermo il principio che la ricezione dipenda dalla frequenza d'arrivo, i fatti osservati sono ugualmente d'accordo con la teoria balistica e con quella einsteiniana, e appaiono in disaccordo con quella pre-relativista <sup>(1)</sup>.

9. — Queste deduzioni fatte sui fenomeni del secondo gruppo permettono di completare la teoria balistica, precisando le leggi sulla riflessione e sulla rifrazione che avviene con corpi in moto, che devono completare l'ipotesi sulla emissione.

Considerato il caso di uno specchio fermo, e di una sorgente che si muove con velocità  $u$  verso lo specchio, tre ipotesi sono state fatte, a complemento della teoria balistica, sulla velocità del raggio riflesso; quella di Ritz stesso che dà il valore  $c - u$ ; quella di Tolman che dà il valore  $c$ ; quella di Thomson e Stewart che indica la velocità  $c + u$ . L'insieme delle esperienze descritte, e in particolare quella di Majorana, e la necessità di ammettere che anche gli interferometri diano indicazioni dipendenti dalla frequenza d'arrivo obbliga a rigettare le ultime due ipotesi e a tenere la prima. Anzi questa va completata, enunciando che la luce, dopo qualunque numero di riflessioni e di rifrazioni si propaghi come se fosse regolata dalla teoria classica, ma in un etere fittizio, inerziale, e cinematicamente tangente alla sorgente

---

<sup>(1)</sup> La conclusione sul disaccordo con la teoria classica è però da accogliere con tutta cautela, per le stesse ragioni addotte al riguardo della dimostrazione di Wataghin sui reticoli.

all'atto dell'emissione <sup>(1)</sup>. Intendo dire, sia una piattaforma inerziale, rispetto a cui la velocità della sorgente sia nulla nel momento dell'emissione: rispetto a questa piattaforma ogni raggio emesso si propaghi sempre con la velocità  $c$ , in ogni senso, tanto prima quanto dopo una o più riflessioni, e rifrazioni; e nel traversare i corpi trasparenti segua la legge di Fizeau; e nel riflettersi su specchi mobili verifichi il principio di Fermat o qualunque altro che conduca alle stesse conseguenze nei termini del primo ordine.

Con questo gruppo di ipotesi, la teoria balistica porta alle stesse conseguenze della teoria relativista, in tutti gli effetti di primo ordine relativi ai fenomeni del secondo gruppo.

10. TERZO GRUPPO. — Ricerca di conseguenze dovute a un effetto Doppler di accelerazione.

È stata proposta, prima da De Sitter, indi da Bernheimer, la questione se la luce emessa da una stella che sia in moto accelerato verso l'osservatore non dovrebbe, come conseguenza dell'ipotesi balistica, esibire un fenomeno Doppler secondario dovuto all'accelerazione. Il calcolo è stato fatto da Corbino e Levi-Civita, nel 1926, deducendo la formola della frequenza d'arrivo, nel caso di luce emessa da vibratorii isocroni; e questa frequenza dovrebbe, nelle ipotesi fatte, subire, per alcune stelle, variazioni grandissime, che l'osservazione spettroscopica non rivela. Alcuni hanno creduto leggere in questo una condanna definitiva della teoria balistica. Ma le conseguenze non sono così semplici. La formola di Corbino e Levi-Civita è una prima approssimazione, valevole per accelerazioni piccole; ricavando la formola completa si vede che per tutte le stelle che soddisfano alla condizione di La Rosa, la frequenza non solamente sarebbe modificata, ma diverrebbe, in certi istanti infinita. La Rosa infatti fa assegnamento che certe vibrazioni emesse dopo raggiungano

---

<sup>(1)</sup> Cfr. una legge enunciata da Tolman nel 1912, diversa da quella citata sopra; e quanto ha scritto C. Poli nel 1920.



e oltrepassino quelle emesse prima; e nell'istante della sovrapposizione vi sono lunghezze d'onde che si annullano. Ma da questo effetto, che è implicitamente già previsto, non segue che lo spettroscopio debba rivelare spostamenti di righe.

Giustamente Corbino e Levi-Civita hanno limitato le loro conclusioni al caso di energia radiante emessa da vibrator permanenti. Per sperimentare con questo tipo di radiazioni (analoghe a quelle di radiofonia) occorrerebbe operare su fenomeni diversi da quelli luminosi. La luce visibile o fotografabile in natura è sempre quantizzata, in guisa tale che ogni quanto corrisponde, per quanto possiamo presumere, a un gruppo considerevole di onde singole, o di ciò che ad esse equivale. Allora l'accelerazione della sorgente dovrebbe portare per conseguenza nella teoria balistica, una diversa velocità dei quanti, ma non una variazione della frequenza interna a ogni singolo quanto. L'effetto di sovrapposizione di luci, invocato da La Rosa, può così avvenire ugualmente senza che si verifichi uno spostamento di righe spettrali dovuto all'accelerazione <sup>(1)</sup>.

Non risulta dunque che i fenomeni del terzo gruppo possano valere per discriminare tra l'ipotesi balistica e quella einsteiniana.

**11. QUARTO GRUPPO.** — Esperienze terrestri di secondo ordine; esperienze e misure dipendenti dall'accelerazione, e dai campi gravitazionali.

Le esperienze di Michelson e Morley (confermate da quelle più recenti e precise di Kennedy, in contrasto a Miller che ha trovato risultati incerti) sono in accordo con la teoria einsteiniana. È stato osservato da Tolman (1912) che si possono spiegare con la teoria balistica solo quando la sorgente di luce sia terrestre. Ora, in qualcuna delle esperienze di Miller è stata adoperata luce solare, con risultato identico a

---

<sup>(1)</sup> Per sviluppo ulteriore, v. la mia Nota *Sul fenomeno Doppler d'accelerazione*, « Rendiconti R. Accademia dei Lincei », novembre 1927. (Annotazione aggiunta durante la stampa del presente volume).

quello ottenuto con luci terrestri. Il risultato di Miller, nelle prime serie di ricerche, fu, è vero, il trovare un trascinamento, che avrebbe contraddetto insieme la teoria einsteiniana e quella balistica; ma nella nuova serie l'effetto di trascinamento fu ridotto a un decimo circa, e la differenza, in base alle esperienze di Kennedy, è attribuita a fenomeni perturbatori. Si avrebbe allora la conferma della teoria einsteiniana, e il rigetto di quella balistica. Ma questi elementi di fatto devono ancora giudicarsi troppo incerti per una conclusione.

Un'altra esperienza su effetti di secondo ordine, è quella fatta da Wataghin nel 1926 sugli angoli di incidenza e di riflessione di un raggio emesso da sorgente in moto rapido, e ricevuto su uno specchio fisso. Wataghin calcola che nell'ipotesi balistica i due angoli  $i$ ,  $r$  dovrebbero differire per una quantità che è del secondo ordine (cioè dipendente dal quadrato della velocità della sorgente), ma che nella sua esperienza doveva riuscire visibile. Avendo trovato  $i = r$ , egli deduce un argomento contro la teoria balistica. Questo argomento segue però pel momento la sorte di quelli a suo tempo dedotti nelle esperienze di Tolman, di Majorana ed altre: poichè il calcolo di Wataghin ammette che il principio di Fermat o quelli di Huygens debbano essere mantenuti anche nello schema balistico; questo può accettarsi nel primo ordine, ma l'estensione ai termini del secondo ordine è ipotetica. L'ottica balistica potrebbe fondarsi, mantenendo il principio della piattaforma inerziale cinematicamente tangente alla sorgente che emette, come detto all'art. 9, e applicando per la riflessione la semplice legge  $i = r$ , quale risulta dall'esperienza fatta, direttamente, invece di postulare l'obbligatorietà dei principii variazionali nella forma classica. Gli effetti del primo ordine si spiegano ugualmente bene, e in quello di secondo ordine non s'incontra contraddizione. L'esperienza di Wataghin rimarrebbe però valevole per fissare l'elemento che nell'ottica balistica restava arbitrario, e permette quindi la discussione di future esperienze di altro tipo. Ma è appena necessario dire che questo punto esige nuove ricerche sperimentali e nuove discussioni.

In questo stesso gruppo conviene citare l'esperienza di Sagnac (1913) e quella di Michelson e Gale (1925) le quali provano che il moto di una piattaforma rotante può essere rivelato da esperienze ottiche interne alla piattaforma. Si tratta di un effetto dovuto all'accelerazione della piattaforma, ed è previsto dalle equazioni di Einstein, ma non sembra che possa rientrare nell'ambito di quelle di Ritz. Qui il fatto sperimentale è certo, ma sull'argomento teorico occorre approfondire l'esame.

Infine, un criterio discriminante si potrebbe avere dalla misura delle deflessioni delle immagini delle stelle durante l'eclisse solare. La teoria balistica, come ha dimostrato Ritz, prevede le deflessioni come quella di Einstein, ma di metà grandezza. Si tratta però in ogni caso di valori molto piccoli: le più importanti delle immagini che si osservano sono distanti dal contorno del Sole di due o tre diametri solari e anche più; allora la differenza tra le due previsioni si riduce a dieci o venti centesimi di secondo di arco; e nonostante le asserzioni fatte dai fautori più vivaci della teoria di relatività, le fotografie ottenute non consentono una discriminazione abbastanza sicura.

\* \* \*

12. IN CONCLUSIONE: — Nulla è ancora decisivo, ma contro la teoria balistica sta questo: che le ragioni di principio da cui essa è originata sono confutabili; e l'insieme dei dati di fatto e delle esperienze si delinea più contrario che favorevole.

Per arrivare a una pronuncia sicura, occorre lasciare da parte i fenomeni del secondo e del terzo gruppo, e investigare meglio su quelli degli altri due.

In merito al gruppo primo (osservazioni su stelle doppie e variabili) una discussione approfondita compiuta in collaborazione da una riunione di astronomi e di fisici teorici, che intervenissero senza idee preconcepite sulla questione, condurrebbe probabilmente a un risultato; le osservazioni

raccolte di fatto sono già molte, e quello che manca soprattutto è vagliarle.

In merito al gruppo quarto, occorrerebbe proseguire le ricerche, sperimentalmente e teoricamente, sulla trama che ho indicato, ma conducendole innanzi separatamente pei diversi fenomeni. L'esame teorico suggerirebbe anche nuovi esperimenti da fare.

Si potrebbero poi cercare altri gruppi di fenomeni, p. es. misure dirette di velocità di sorgenti in moto, del tipo di quelle di Römer, cioè eseguite senzà ricorrere a percorsi ottici chiusi.

È da confidare che una intensificazione sistematica di ricerche varrà a risolvere in modo definitivo questa questione, che mettendo in giuoco la funzione dell'etere, e le leggi fondamentali di dipendenza dei fatti naturali interessa le basi prime della scienza fisica.

---

M. LORENTZ: Je voudrais d'abord faire une remarque sur le potentiel retardé et accéléré. On a quelque fois reproché à la théorie ordinaire du champ électro-magnétique d'avoir seulement considéré le premier de ces potentiels. Cela est vrai, et c'est là l'origine d'une grande difficulté. En effet, l'introduction des potentiels retardés implique nécessairement l'existence d'un rayonnement dans bien des cas où, pour se rendre compte des phénomènes, on doit admettre qu'il n'y en a pas. Mais les potentiels accélérés donneraient lieu également à des difficultés très sérieuses. Supposons par exemple que, demain, je ferais une expérience dans laquelle un électron aura au mouvement non-uniforme. Alors il faudrait que, maintenant déjà il y eût à très grande distance de nous une onde sphérique qui se contraindrait au point où cet électron se trouvera. Je ne dis pas que cela soit impossible, mais je ne le trouve guère satisfaisant. Quant à la théorie balistique de la lumière, elle est certainement en contradiction avec la théorie de la relativité de Einstein. D'après cette théorie un quantum de lumière ne peut jamais avoir une vitesse différente de la vitesse «  $c$  » de la lumière, quel que soit

le mouvement de la source. Il va sans dire qu'on peut très bien ne pas admettre la théorie de la relativité, mais si l'on ne le fait pas, on ne peut pas se servir de cette théorie pour démontrer le principe de Doppler. Et c'est ce qu'on fait quand on déduit la fréquence de l'énergie d'un quantum et on applique à cette dernière les formules de transformation bien connues.

# The Spectrum of the Auroral Light

by

J. C. McLennan - Toronto

From the knowledge we now possess of the spectra of Nitrogen and Oxygen we are able to interpret the main features of the Auroral Spectrum. This spectrum, it is well known, is characterised by two outstanding features namely:

1. A set of four well-marked bands with heads shewn at or near  $\lambda\lambda$  3914, 4278, 4708 and  $5227^{\circ}$  Å, Figs. 1 and 3 (Pls. I and II), and Fig. 10 (Pl. VII).

2. A strong sharply defined very narrow spectral line whose wavelength measured by Babcock (1) with a Fabry and Perot interferometer was found to be  $5577.35 \pm .005^{\circ}$  Å and whose width from its fringe pattern as given in Fig. 2 (Pl. I) was shewn to be not greater than  $0.035^{\circ}$  Å.

As regards the bands  $\lambda\lambda$  3914, 4278 and 4708 Å, it is generally agreed that they are the leading members of the first negative band system of the spectrum of gaseous nitrogen. This system of wavelengths is shewn in Table I. As to the identity of the remaining one of the four auroral bands mentioned and shewn in the lower spectrum of Fig. 3, it is well to recall here that there is still some doubt. Professor Vegard (2) in a recent note pointed out that with long exposures he was able to obtain with fair intensity a band in the auroral spectrum with a mean wavelength of  $5228^{\circ}$  Å which is close to that of a band in the phosphorescence

TABLE I  
THE FIRST NEGATIVE BAND SYSTEM OF NITROGEN

| $n \backslash n'$ | 0    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    |
|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 0                 | 3914 | 4278 | 4708 | 5227 |      |      |      |      |
| 1                 | 3581 | 3884 | 4237 | 4651 | 5150 |      |      |      |
| 2                 |      | 3563 | 3857 | 4199 | 4519 | 5075 |      |      |
| 3                 |      | 3298 | 3548 |      | 4167 | 4554 | 5018 |      |
| 4                 |      |      | 3296 |      |      |      | 4515 | 4961 |
| 5                 |      |      |      |      |      |      |      | 4485 |

spectrum of solid nitrogen. He took the view in the note that the two bands were identical and advanced this supposed agreement as a proof of his theory that solid nitrogen can exist in a finely divided form in the upper atmosphere. This would connote, it is evident, a temperature lower than  $-200^{\circ}\text{C}$ . in the layer of the upper atmosphere that gives rise to the aurora. It will be recalled, however, as Lord Rayleigh (3) has already stated that there is a well known band obtainable in the spectrum of gaseous nitrogen at ordinary temperatures that comes very close to the phosphorescence band referred to. This band as well as the phosphorescence band  $N_2$  is shewn in Fig. 10, and as Table I indicates, it is the fourth member of the first negative band system of nitrogen. It may very well be that the auroral band in question which Vegard has photographed so successfully will upon closer examination prove to be identical with this negative band,  $\lambda 5227 \text{ \AA}$ , and not with the phosphorescence band of the spectrum of solid nitrogen, the wavelengths of whose components are shewn later on in this paper to lie between  $\lambda 5240 \text{ \AA}$  and  $\lambda 5204 \text{ \AA}$ . Fig. 3 shews a reproduction of the spectrogram taken by Vegard with an exposure to the auroral light of 70 hours. Above it is a spectrogram (4) of the negative band system of gaseous

nitrogen taken with a spectrograph that had approximately the same dispersion as Vegard's instrument. It will be seen that the bands  $\lambda$  3914 Å, 4278 Å, and 4708 Å register closely with the same bands on Vegard's plate and that the negative band  $\lambda$  5227 Å that originated in gaseous nitrogen also registers closely with the band obtained by Vegard with auroral light and assigned by him for origin to solid nitrogen. If the auroral band referred to and the negative nitrogen band  $\lambda$  5227 Å should prove to be identical the necessity for requiring the atmospheric layer in which the auroral light originates to be one of low temperature would no longer exist. The origin of the wavelength  $\lambda$  5577.35  $\pm$  .005 Å in the spectrum of the aurora has for long been shrouded in mystery. In 1923 Professor Vegard (5) put forward the theory just referred to that the radiation giving rise to the auroral green line would be found to have its origin in finely divided solid nitrogen held in suspension in the upper atmosphere. Early in 1924 this suggestion received what appeared to be a most striking confirmation in the announcement by Professor Vegard (6) of the discovery of a line with approximately the wavelength of the auroral green line in the spectrum of the light emitted by solid nitrogen when irradiated with high speed electrons. Since the time of this announcement both Professor Vegard and the writer with his collaborators, (7), (4) have from time to time published the results of their respective investigation of the spectrum of the light radiated from solid nitrogen rendered luminous by the method indicated.

In so far as the investigations directed by the writer are concerned, this light was found to have a twofold character. Radiations constituting one group were found to be emitted during the period of electronic irradiation while those constituting a second group were emitted not only during the period of excitation, but also, and with decreasing intensity, after the electronic irradiation ceased. This second group



of radiations constitutes the phosphorescence spectrum of nitrogen referred to above. .

This phosphorescence spectrum of solid nitrogen has been carefully re-investigated recently by the writer with the aid of his co-workers (4), and has been found to consist of one band  $N_3$ , of eight members with the mean wavelengths  $\lambda\lambda$  5204.4, 5210.4, 5214.3, 5220.1, 5224.4, 5228.8, 5235.0, 5240.0 Å and a second band,  $N_4$  of at least four members with wavelengths approximately at  $\lambda\lambda$  5930.4, 5935.7, 5944.0, and 5952.9 Å. A study of the structure of both of these bands has led to the view that a molecular moment of inertia involved in their production is approximately equal to  $3 \times 10^{-40}$  m<sup>1</sup> cm<sup>2</sup>.

The spectrum of the light emitted only during the period of irradiation consists of one band  $N_1$  in the green yellow region with three very broad diffuse members having the mean wavelengths  $\lambda\lambda$  5556, 5617, 5654 Å, and a set of wide and as yet unresolved bands in the blue and violet regions with approximate wavelengths  $\lambda\lambda$  4573, 4203, 3954, 3706, 3471, 3381 and 3361 Å, together with a continuous band extending from about  $\lambda$  3100 Å to  $\lambda$  2400 Å (8).

The spectrum of all the light emitted by luminous solid nitrogen during electronic irradiation is shewn in Fig. 4 (Pl. III), one obtained with greater dispersion and shewing the bands  $N_1$  and  $N_2$  is given in Fig. 5 (Pl. III), and one obtained with still greater dispersion and with the solid nitrogen very strongly luminescent is reproduced in Fig. 6 (Pl. IV). Enlargements of the bands  $N_1$ ,  $N_2$  and  $N_4$  (8) that reveal their structure are given in Fig. 7 (Pl. V) and Figs. 8-9 (Pls. V and VI). The constituent members of the band  $N_2$  are clearly defined but only one of those of the band  $N_4$  is strongly marked.

The members  $\lambda\lambda$  5556, 5617, and 5654 Å of the band  $N_1$ , it will be seen, are extremely broad and diffuse. Each is approximately from 50 Å to 100 Å in width. It is evident

that with the light of any one or with that of all of them it is quite impossible to obtain a system of interference bands such as that obtained by Babcock with the light of the auroral green line and shewn in Fig. 2.

The results of the writer's investigation of the spectrum of solid nitrogen rendered luminous by electronic bombardment were so opposed to the validity of Vegard's theory that it became impossible to consider it as at all tenable.

It was necessary therefore to look elsewhere for the origin of the light of the famous green line of the auroral spectrum, and as a result of the direction of our investigations into entirely different channels, the origin of the line was shewn by us in 1925 to be traceable to gaseous oxygen (9). In the early part of that year a line was found in the spectrum of oxygen that has since been shewn to exhibit all the characteristic features of the auroral green line. It is shewn in Fig. 11 (Pl. VIII) in the spectrum of a mixture of oxygen and helium. It is also shewn enlarged in Fig. 12 (Pl. IX). By measurements with a powerful ruled grating, its wavelength was recently found to be  $\lambda\ 5577.348 \pm .005\ \text{\AA}$  (10).

Later still a value of  $\lambda\ 5577.341 \pm 00.4\ \text{\AA}$  (11) was obtained for its wavelength with a Fabry and Perot interferometer. A fringe pattern used in this determination is shewn in Fig. 13 (Pl. IX). The rings it will be seen are sharply defined and narrow. From them the width of the line was found to be about  $0.030\ \text{\AA}$ . Its identity with the auroral green line is therefore practically established.

This remarkable line in the spectrum of oxygen was found to exhibit great variations in intensity when the conditions of excitation were varied.

Helium when mixed with the oxygen enhanced the line and Neon did the same thing but to a greater extent. With Argon mixed with oxygen the enhancement was very great.

In some preliminary experiments on the Zeeman effect (12) with visual observation the oxygen green line was found

to be resolved into a triplet with what appeared to be a normal separation of the outer components. In later experiments carried out with a powerful echelon spectrograph photographs were obtained of the Zeeman components with longitudinal observation (13). The structure revealed was a doublet with components that were rather diffuse owing to non-uniformity in the strength of the magnetic field used over the length of the dischargetube. A reproduction is shewn in Fig. 14 (Pl. IX). Attempts are now being made to obtain under improved conditions, a photograph of the magnetically resolved line with sharply defined components.

This should give us information with the requisite precision to enable us to fit the frequency of the line into the scheme of spectral terms that recent analyses (14) of its arc spectrum have provided for atomic oxygen. The scheme of spectral terms worked out for oxygen on the basis of the Heisenberg-Hund theory is shewn in Tables II and III and diagrams of the terms in the groups designated *A*, *B*

TABLE II

| Atom Designation | Electron Configuration<br>$1_1; 2_1, 2_2; 3_1, 3_2, 3_3$ | TERM TYPES |                                |                    |
|------------------|----------------------------------------------------------|------------|--------------------------------|--------------------|
|                  |                                                          | <i>A</i>   | <i>B</i>                       | <i>C</i>           |
| <i>OII</i>       | $2: 2, 3: \text{---}$                                    | $2^4S$     | $2^2D$                         | $2^2P$             |
| <i>OI</i>        | $2: 2, 4: \text{---}$                                    | $2^5P$     | $2^1D$                         | $2^1S$             |
| "                | $2: 2, 3: \text{---}$                                    | $3^5S$     | $3^3D$                         | $3^3P$             |
|                  | $: 1 \text{---}$                                         | $3^3S$     | $3^1D$                         | $3^1P$             |
| "                | $2: 2, 3: \text{---}$                                    | $2^3D$     | $2^3G, 2^3F, 2^3D, 2^3P, 2^3S$ | $2^3F, 2^3D, 2^3P$ |
|                  | $: \text{---} 1$                                         | $2^3D$     | $2^1G, 2^1F, 2^1D, 2^1P, 2^1S$ | $2^1F, 2^1D, 2^1P$ |
| "                | $2: 2, 3: \text{---}$                                    | $3^3P$     | $3^3F, 3^3D, 3^3P$             | $3^3D, 3^3P, 3^3S$ |
|                  | $: \text{---} 1 \text{---}$                              | $3^3P$     | $3^1F, 3^1D, 3^1P$             | $3^1D, 3^1P, 3^1S$ |

TABLE III

| Atom Designation | Electron Configuration*         | TERM TYPES                      |
|------------------|---------------------------------|---------------------------------|
|                  | $1_1: 2_1, 2_2: 3_1, 3_2, 3_3.$ | $D$                             |
| $O_{II}$         | $2: 1, 4: - - -$                | $2^4P, 2^3P, 2^2D, 2^2\bar{S}.$ |
| $O_I$            | $2: 1, 5: - - -$                | $2_D^3\bar{P}, 2_D^1P$          |

and  $C$  are shewn arranged in the order of their magnitude in Figs. 15, 16 and 17 (Pl. X). It will be seen that the oxygen green line  $\lambda 5577.341 \text{ \AA}$  finds no place in the triplet-quintet spectral term scheme,  $A$ , which provides for all the well-known lines in the arc spectrum of oxygen. It would seem therefore that its place must be looked for in one or other of the term schemes  $B$ ,  $C$ , and  $D$ . These schemes provide for electronic transitions between singlet atomic levels which are the types or at least are among the types that can give rise to a spectral line shewing by magnetic resolution a normal triplet.

An observation was recently made that may help us to locate more or less definitely the wavelength of the oxygen green line in the spectral term scheme of oxygen. It has been pointed out that two wavelengths  $\lambda 1217.62 \text{ \AA}$  and  $\lambda 999.47 \text{ \AA}$  occur in the ultraviolet spectrum of oxygen with frequencies that differ by  $17925 \text{ cm}^{-1}$  which is practically the frequency of the auroral green line. Hopfield (15) has expressed the view that this tends to indicate that the auroral line  $\lambda 5577.35 \text{ \AA}$  is related to the two ultraviolet lines of oxygen mentioned and that the most plausible relation is that the ultra-violet lines have a common initial or final state with the auroral line originating in a transition between their respective final or initial states.

If this view be correct it would mean that the oxygen green line arises from an electronic transition that is ordinarily classed as «forbidden». But evidence is now accumulating and has recently been presented (24) that tends to shew how such forbidden transitions can take place in the absence of external electromagnetic fields. Take, for example, the case of mercury. From the work of Lord Rayleigh (16), Houtermans (17), Niewodniczanski (18), Asterblum (19) and McLennan (20), it is known that the spectrum of molecular mercury includes four definitely marked characteristic bands whose frequencies and intensity characteristics lead directly to their respective association with the wave-lengths  $\lambda$  2655.6 Å,  $\lambda$  2537.52 Å,  $\lambda$  2269.8 Å and  $\lambda$  1849.6 Å. Of these wave-lengths, all of which belong to the arc spectrum of atomic mercury,  $\lambda$  2655.6 Å and  $\lambda$  2269.8 Å are known as forbidden lines. This will be clear since their frequencies are given by  $\nu = 6^1S_0 - 6^3P_0$ , and  $\nu = 6^1S_0 - 6^3P_2$ , and since it is well known that quantum number transitions are limited to  $j \rightarrow j$  excepting when  $j = 0$  and to  $j \rightarrow j \pm 1$ .

It has been shewn by Rayleigh (16) and by Houtermans (17) that spectra can be obtained from luminous mercury that include not only the bands associated with the wave-lengths  $\lambda$  2655.6 Å, 2537.52 Å and  $\lambda$  2269.8 Å, but that include atomic lines of these wave-lengths as well. This means that on the same spectrograms we can obtain spectra of molecular mercury and spectra of atomic mercury that have an exceedingly close relation. The explanation is simple. Evidence exists that goes to shew that molecules of mercury are diatomic and that the two atoms constituting them are so loosely coupled that in the molecule the configuration of the electron orbits of each atom are but slightly different from that of the electron orbits of each atom in the uncombined state. In fact, the mutual interaction of the fields of the two atoms results in small

modifications in the electron system of orbits of each atom similar to and of the order of those imparted to any atomic system of electron orbits by the application of a strong external electromagnetic field.

It happens then that the electron levels in molecules of mercury are but little different from the electron levels in atoms of mercury. If now the electron transitions  $6^3P_{012} > 6^1S_0$  occurs in atoms of mercury there will be an emission of wave-lengths with the frequencies  $\nu = 6^1S_0 - 6^3P_{012}$ , but if such electron transitions occur in molecules of mercury these will be accompanied by transitions between vibrational and rotational energy states that will result in the emission of three bands whose zero wave-lengths are very closely given by  $\nu = 6^1S_0 - 6^3P_{012}$ .

The bands with zero wave-lengths given approximately by  $\nu = 6^1S_0 - 6^3P_{02}$  may be classed as « forbidden » equally with the atomic wave-lengths given by  $\nu = 6^1S_0 - 6^3P_{02}$ . In the case of the bands, however, the explanation of the occurrence of forbidden transitions may be found in the fact that when the transitions in question occur, they will involve one or both of the constituent atoms, and they will take place in the presence of the combined electromagnetic fields of the two atoms. For this reason their occurrence is possible and is easily understood.

To account for the occurrence of the forbidden frequencies  $\nu = 6^1S_0 - 6^3P_{02}$  in the spectrum of atomic mercury it is only necessary to recall that owing to loose coupling the constituent atoms of the molecule are easily separable and to suppose that on dissociation of molecules one at least of the constituent atoms is left in one or other of the  $6^3P_{02}$  excited states. To account for the occurrence of the transitions  $6^3P_{02} \rightarrow 6^1S_0$  it is only necessary to suppose that while the two dissociated atoms are far enough apart to prevent their acting as a molecular unit they may still be close enough together for each to be slightly under the influence of the electromagnetic field of the other. In dealing with the problem of the occurrence of the « forbidden »

lines  $\lambda$  2269.8 Å and  $\lambda$  2655.6 Å in the spectrum of the excited vapour of mercury Lord Rayleigh (21) has recently stated that «they are here emitted in the absence of a magnetic field or an electric field» and that «it would seem that theoretical views held hitherto about the conditions of their emission require some reconsideration». From the considerations presented above, however, it will be seen that it is not necessary to go beyond the atomic electromagnetic fields that must exist in the radiating vapour in seeking for the factors that make the «forbidden transitions» permissible ones.

The principle is not restricted to the case of mercury. The optical study of the dissociation of iodine shews that absorption of light of wave-length in the neighbourhood  $\lambda$  4000 Å results in the production of a normal atom in the state  $5^2P_2$  and of an atom in the meta-stable excited state  $5^2P_1$  i.e. in the absorption of light the electron involved has made a «forbidden»  $k \rightarrow k$  transition. There is every probability that in the case of emission a forbidden atomic line with frequency  $\nu = 5^2P_2 - 5^2P_1$  would be observed if the experimental difficulties involved in working in the far infra-red could be overcome. In the case of helium it will be recalled too that Lyman observed a spectral line at  $\lambda$  600.3 Å in the far ultra-violet and that recently Sommer expressed the opinion that what Lyman took to be a line was in reality a band originating in molecular helium and arising from the «forbidden» electronic transition  $2^1S_0 \rightarrow 1^1S_0$  accompanied by changes in rotational energy. But both line and band may have been recorded for by analogy with Lord Rayleigh's results obtained with excited mercury vapour one might expect to record on the same spectrogram both the atomic helium line  $\nu = 1^1S_0 - 2^1S_0$  and the molecular band associated with a transition of this type. In this case also the influence exerted by atomic fields would suffice to account for the forbidden transition.

Reverting to oxygen we may recall that experimental

evidence exists to prove that without any other agency than ultra-violet radiation or electron impact oxygen molecules break up into excited and normal atoms. Here also atomic fields exist and they may very well be decisive factors in determining the character of the radiation emitted by the excited atoms in the process of reverting to the normal state. In the presence of atomic fields reversions from metastable states to normal states ordinarily forbidden are possible, and in fact are almost a necessary accompaniment of dissociation.

It follows then that in seeking to fit the auroral green line  $\lambda\ 5577.341\ \overset{\circ}{\text{\AA}}$  observed in the spectrum of oxygen into the system of energy levels provided for atoms of this element forbidden transitions as well as those usually classed as permissible should be carefully scrutinised. One such forbidden transition that suggests itself is given by  $\nu = 2\ ^1D_2 - 2\ ^1S_0$  where  $2\ ^1D_2$  corresponds to the lowest level in the *B* scheme of spectral terms and  $2\ ^1S_0$  to that in the *C* term scheme. Coupled with this proposal there is the suggestion that one of the levels  $2\ ^3P_{012}$  of the term scheme *A* may be involved with the levels  $2\ ^1D_2$  and  $2\ ^1S_0$  mentioned above in the production of the wave-lengths  $\lambda\ 1217.62\ \overset{\circ}{\text{\AA}}$  and  $\lambda\ 999.47\ \overset{\circ}{\text{\AA}}$ . It may be pointed out however that a transition from either of the two metastable levels  $2\ ^1D_2$  and  $2\ ^1S_0$  to one or other of the three stable levels  $2\ ^3P_{012}$  would not be likely to give rise to a radiation of such short wavelength as either  $\lambda\ 1217.62\ \overset{\circ}{\text{\AA}}$  or  $\lambda\ 999.47\ \overset{\circ}{\text{\AA}}$ . The spectral line corresponding to  $\nu = 2\ ^1D_2 - 2\ ^1S_0$ , according to the theory is resolvable into a normal Zeeman triplet. The frequency  $\nu = 2\ ^1D_2 - 2\ ^1S_0$  may therefore be that of the wavelength  $\lambda\ 5577.35\ \overset{\circ}{\text{\AA}}$ . Later investigation will shew whether  $\lambda\ 5577.35\ \overset{\circ}{\text{\AA}}$  is resolvable into a normal triplet or not. Among other transitions that are ordinarily classed as permissible and that give rise to wavelengths which under magnetic resolution shew a normal triplet structure are  $^1P_1 \rightarrow ^1S_0$ ,  $^1D_2 \rightarrow ^1P_1$ ,



${}^1F_3 \rightarrow {}^1D_2$ ,  ${}^1G_4 \rightarrow {}^1D_2$ ,  ${}^1P_1 \rightarrow {}^1P_1$ ,  ${}^1\bar{D}_2 \rightarrow {}^1D_2$ ,  ${}^1\bar{F}_3 \rightarrow {}^1F_3$ ,  
 ${}^1G_4 \rightarrow {}^1\bar{G}_4$ . The term schemes *B* and *C* provide for such transitions, but in so far as the writer is aware there are no experimental data available at present that indicate definitely the direct association of the wavelength  $\lambda$  5577.341 Å with any one of them. It is probable that we shall be able to shew that the spectrum represented by the terms in scheme *B* is the one that oxygen atoms can be made to exhibit with the least possible stimulation greater than that required to cause them to emit radiation of wavelengths having frequencies that involve the lower terms, at least, in scheme *A*. The term  ${}^1\bar{D}_2$  is the deepest one in the scheme *B* and the radiation corresponding to the electron transition  ${}^1\bar{D}_2 \rightarrow {}^1D_2$  is likely to give the strongest spectral line in the spectrum represented by the scheme. There is evidence, however, which indicates that the wavelength of this radiation will be much shorter than  $\lambda$  5577.35 Å. The author is inclined to take the view that of all the possibilities provided for in scheme *B*, the three transitions  ${}^1F_3 \rightarrow {}^1D_2$ ,  ${}^1D_2 \rightarrow {}^1\bar{D}_2$  and  ${}^1P_1 \rightarrow {}^1D_2$  should be carefully scrutinised. There are however very strong reasons for concluding that one or both of the metastable terms  ${}^1\bar{S}_0$  (scheme *C*) and  ${}^1\bar{D}_2$  (scheme *B*) referred to above is involved in the origin of the auroral green line. On this account the experiments on the Zeeman effect are being repeated under conditions that should enable one to ascertain definitely the number and nature of the components resulting from the magnetic resolution of the wavelength  $\lambda$  5577.35 Å. While the mystery as to the origin of the famous auroral green line appears to have been cleared up by its identification with the green line in the oxygen spectrum, problems connected with the agent or agents producing the latter have been raised that are as yet unsolved. In the spectrum of the light from the moonless, cloudless night sky, it has been shewn that this spectral line of oxygen is the characteristic and possibly the unique

feature (22, 23, 1). If other wavelengths contribute to the spectrum of the light of the night sky they must be of very weak intensity, or possibly lie in the ultra-violet or in the infra-red region. Up to the present it is not clear how oxygen can be put into a state to emit the auroral green line radiation and no other radiation. There is ample evidence in support of the view that ozone exists in the upper atmosphere at auroral altitudes, and also evidence that such ozone undergoes dissociation at these altitudes into ordinary oxygen. It may be that in this process or in the process by which ordinary molecular oxygen is dissociated or formed some atoms are put into an energy state higher than the normal one from which they can pass to another state accompanied by the emission of the auroral and night sky light of wavelength  $\lambda$  5577.341 Å, and possibly by the emission of other light as yet undetected.

In the auroral spectrum both the molecular nitrogen bands and the oxygen spectral line  $\lambda$  5577.341 Å always appear together, while in the radiation from the night sky only light of wavelength  $\lambda$  5577.341 Å is present. From these facts it would seem to be necessary to conclude that *molecules* of nitrogen are present in the earth's atmosphere just as high up as the *atoms* of oxygen are, but that the stimulation of the *atoms* of oxygen requisite to cause them to radiate the wavelength  $\lambda$  5577.341 Å is not so great as that to which *molecules* of nitrogen must be subjected in order to cause them to emit the light of the first negative spectral band system.

It is not yet clear how atomic oxygen and molecular nitrogen can reach such high altitudes in the earth's atmosphere as they do, but it would seem to be unnecessary to suppose that either has any other origin than a terrestrial one.

Solar radiation is no doubt an essential factor at some stage in the production of the light of wavelength  $\lambda$  5577.341

$\overset{\circ}{\text{\AA}}$  emitted by the night sky and it may not be out of place to note here that the light of greatest intensity in the solar spectrum has a wavelength between  $\lambda$  5000  $\overset{\circ}{\text{\AA}}$  and  $\lambda$  6000  $\overset{\circ}{\text{\AA}}$  and also that light of solar radiation can be present in the upper atmosphere of wavelength considerably shorter than  $\lambda$  3000  $\overset{\circ}{\text{\AA}}$ .

## REFERENCES

1. BABCOCK - «Astroph. J.», vol. 57, p. 209, 1923.
2. VEGARD - «Nature», vol. 119, p. 349, 1927.
3. RAYLEIGH - «Nature», vol. 119, p. 525, 1927.
4. MCLENNAN, IRETON AND THOMSON - «Proc. Roy. Soc. A.», N<sup>o</sup>. 773, p. 12, 1927.
5. VEGARD - «Phil. Mag.», vol. 46, p. 193, 1923.
6. VEGARD - «Nature», p. 716, May 17, 1924.
7. MCLENNAN AND SHRUM - «Proc. Roy. Soc. A.», vol. 106, p. 138, 1924.
8. MCLENNAN, IRETON AND THOMSON - «Proc. Roy. Soc. A.», vol. 116, p. 1, 1927.
9. MCLENNAN AND SHRUM - «Roy. Soc. Proc. A.», vol. 108, p. 501, 1925.
10. CARIO - «Z. f. Physik», vol. 42, pag. 15, 1927.
11. MCLENNAN AND MCLEOD - «Proc. Roy. Soc. A.», vol. 115, N<sup>o</sup>. 772, p. 515, 1927.
12. MCLENNAN, MCLEOD AND MCQUARRIE - «Roy. Soc. Proc. A.», vol. 114, p. 1, 1927.
13. MCLENNAN, MCLEOD AND RUDEY - «Results not yet published».
14. MCLENNAN, MCLAY AND SMITH - «Roy. Soc. Proc. A.», vol. 112, p. 76, 1926.
15. HOPFIELD - «Phys. Rev.» p. 924, June 1927.
16. RAYLEIGH - «Roy. Soc. Proc. A.», vol. 108, p. 262, 1925.  
       "                                  do.                                  " 111, p. 456, 1926.  
       "                                  do.                                  " 112, p. 14, 1926.  
       "                                  do.                                  " 114, p. 620, 1927.  
       "                                  «Nature»                              " 118, p. 767, 1926.  
       "                                  do.                                  " 119, p. 387, 1927.  
       "                                  do.                                  " 119, p. 423, 1927.
17. HOUTERMANS - «Zeit. f. Physik.», vol. 41, p. 140, 1927.
18. NIEWODNICZANSKI - «Nature» vol. 117, p. 555, 1926.  
       "                                  "                                  " 118, p. 877, 1926.

19. ASTERBLUM - «Zeit. f. Physik.», vol. 41, p. 294, 1927.
  20. McLENNAN AND EDWARDS - «Phil. Mag.», vol. XXX, p. 695, 1915.
  21. RAYLEIGH - «Proc. Roy. Soc. A.» vol. 114, p. 620, 1927.
  22. do. do. » 100, p. 114, 1922.
  23. SLIPHER - «Astroph. J.», vol. 49, p. 226, 1919.
  24. McLENNAN, RUEDY AND McLEOD - «Trans. Roy. Soc. of Canada», Section III, p. 27, 1927.
- 

FRANCK: Zu der Frage warum die grüne Nordlichtlinie am Nachthimmel allein erscheint, möchte ich vorschlagen die Hypothese einer Chemiluminiscenz in Betracht zu ziehen. Sauerstoffmoleküle werden durch Bestrahlung mit Licht des Spektralbereiches um  $1800 \text{ \AA}$  herum und auch durch Elektronenstoss in Atome zerlegt. (Im Gegensatz zum Stickstoff). Wenn dieser Vorgang am Tag durch das Sonnenlicht geschieht, so kann die Wiedervereinigung der Sauerstoffatome in den Nachstunden sehr langsam vor sich gehen, da hierzu die bei niedrigem Druck seltenen Dreierstösse notwendig sind. Man könnte daran denken, dass bei diesen Dreierstößen, in der bei der Chemiluminiscenz üblichen Art, die Sauerstoffatome zur Ausstrahlung der grünen Nordlichtlinie angeregt werden. Da die zur Verfügung stehende Verbindungswärme des Sauerstoffs 7 Volt beträgt, so würde diese Hypothese verlangen, dass die Anregungsspannung der grünen Linie gleich oder kleiner als 7 Volt ist. Vielleicht ist es möglich, diese Folgerung experimentell zu prüfen.

Mr. McLENNAN: Prof. Franck's communication is both interesting and suggestive.

Mr. M. N. SAHA: I congratulate Prof. McLennan for the very able and excellent manner in which he has disentangled the spectrum of oxygen, but I wish to point out that the trouble for the theoretical physicist has only just begun. Prof. McLennan has established that the green auroral line comes from atomic oxygen, in an excited, probably metastable state. The question at once raises itself: where does the atomic oxygen come from? Prof. McLennan has suggested that it may come from the decomposition of ozone in the upper layers or from the sun itself. But

why not assume that oxygen in the upper layers of the atmosphere is decomposed by ultraviolet rays of the sun into a normal (triplet) atom, and an excited (singlet) atom in the manner proposed by Prof. Franck? To verify this we must study the absorption band spectrum of oxygen in the ultraviolet. But this suggestion does not explain the fact observed by Lord Rayleigh that the auroral line is present in the usual night spectrum as well, unless we assume that the singlet atom has an unusually long life. If atomic oxygen is present, why do we not get the other lines of oxygen  $e-g$ , the infra red triplet at  $7700 \text{ \AA}$  in the auroral spectrum; if atomic oxygen in a metastable state be present in the upper layers, does not the auroral line come out as an absorption line in the Fraunhofer spectrum? These are some fundamental questions which urgently call for solution. Prof. McLennan's paper is thus of more than usual interest.

Mr. McLENNAN: Absorption experiments in the extreme ultraviolet should throw light on the problems raised by Prof. Saha.

Mr. PASCHEN: The line 2833 has been shown by me and Prof. Runge to give a normal Zeeman triplet. We also found the line 3954 gave the same. I conclude from this that the lines 5577, 2833 and 3954 would belong to the same spectral system.

Mr. McLENNAN: This information should enable one to take a step at least in the direction of identifying the complete spectrum of the system to which the wavelength 5577 belongs.

PL. I

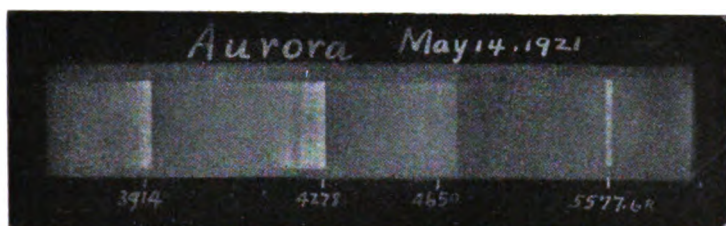


Fig. 1

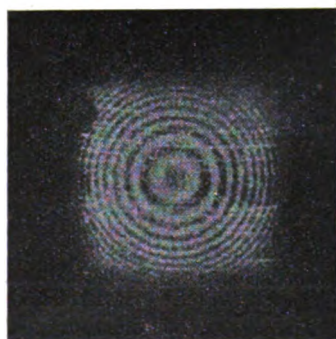


Fig. 2

## PL. II

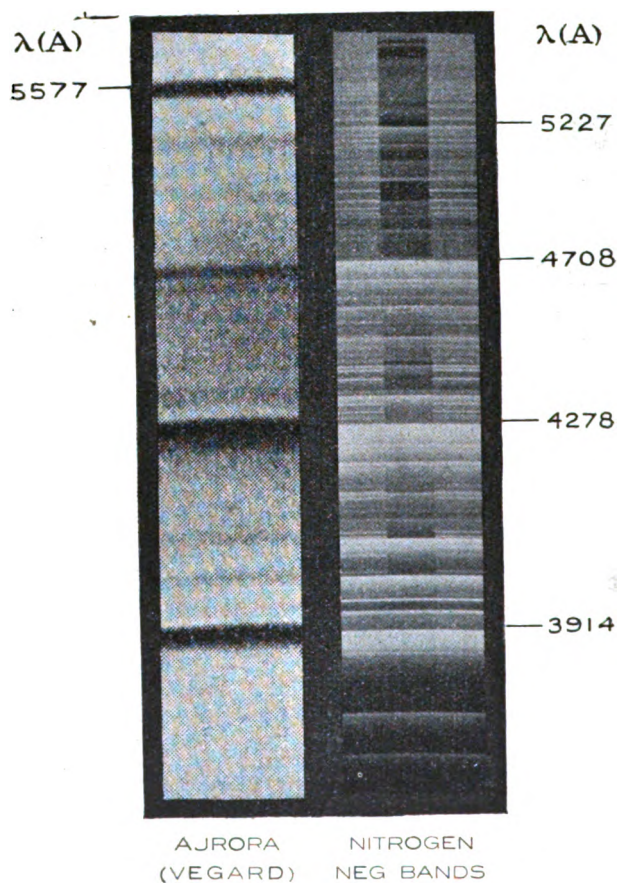


Fig. 3

PL. III



Fig. 4

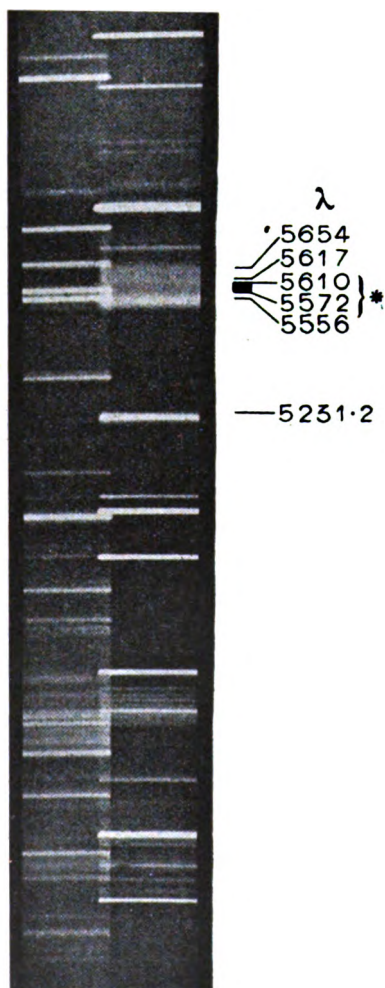


Fig. 5



## PL. IV

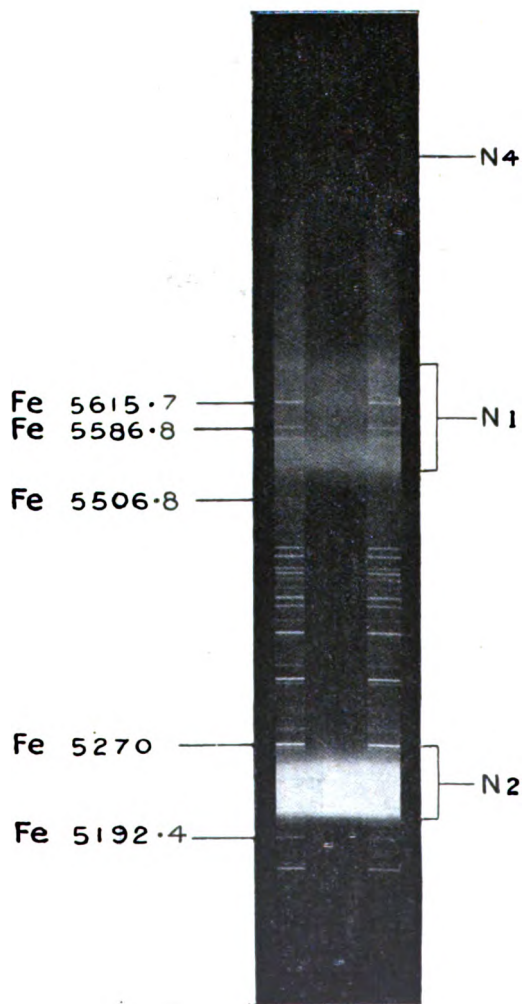


Fig. 6

PL. V

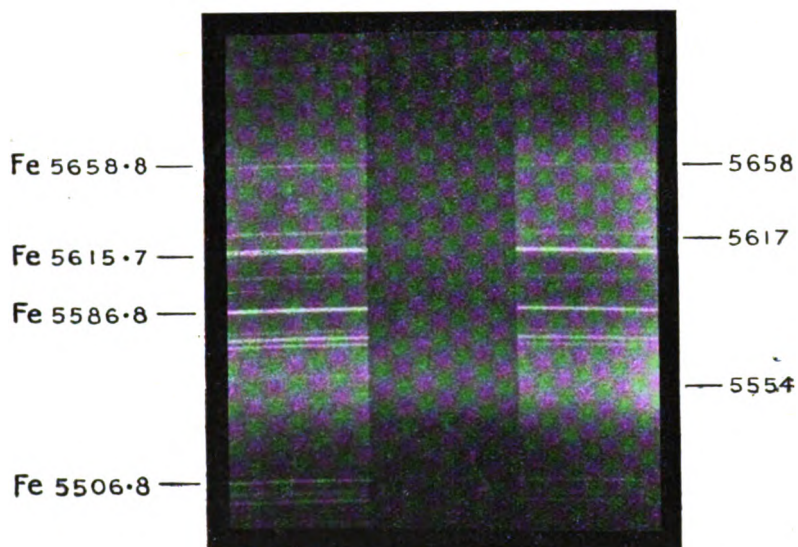


Fig. 7

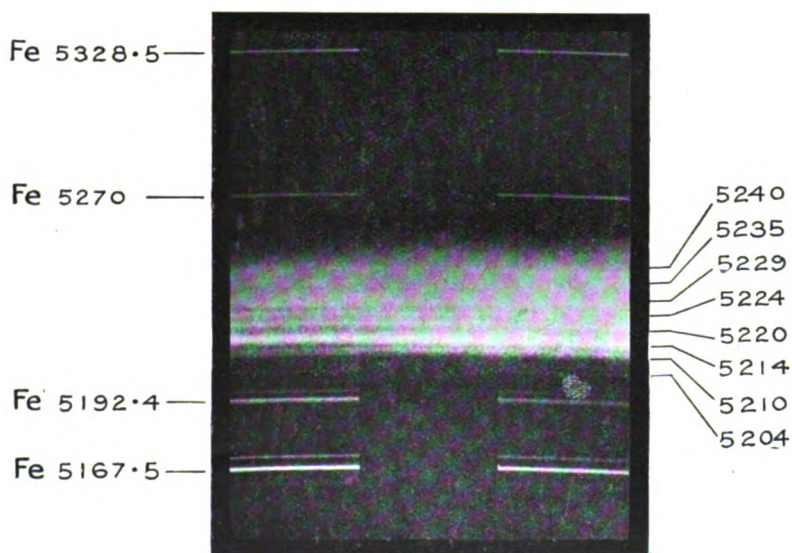


Fig. 8

## PL. VI



Fig 9

PL. VII

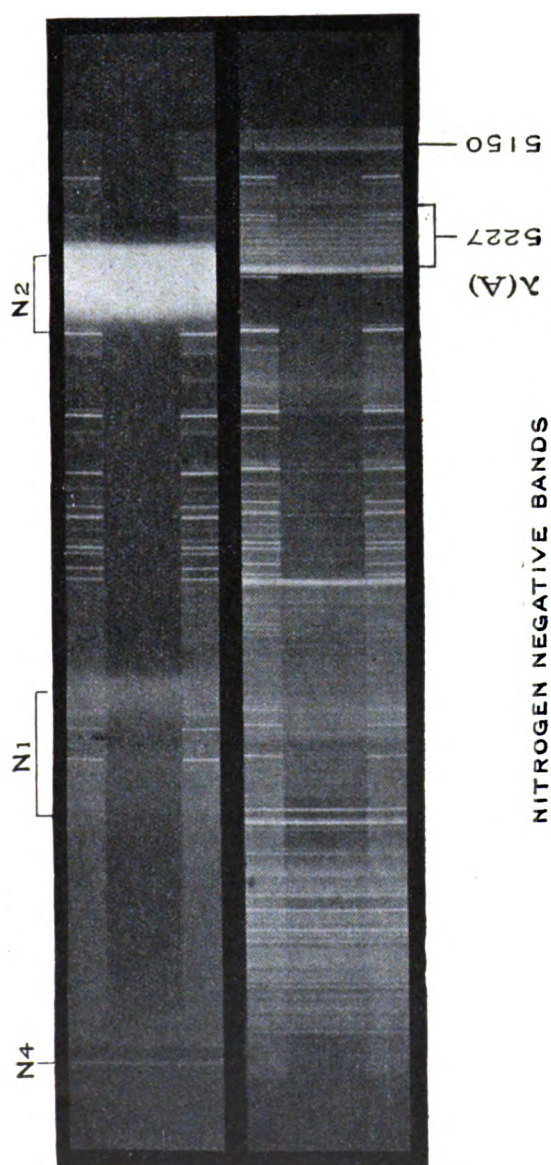


Fig. 10

## Pl. VIII

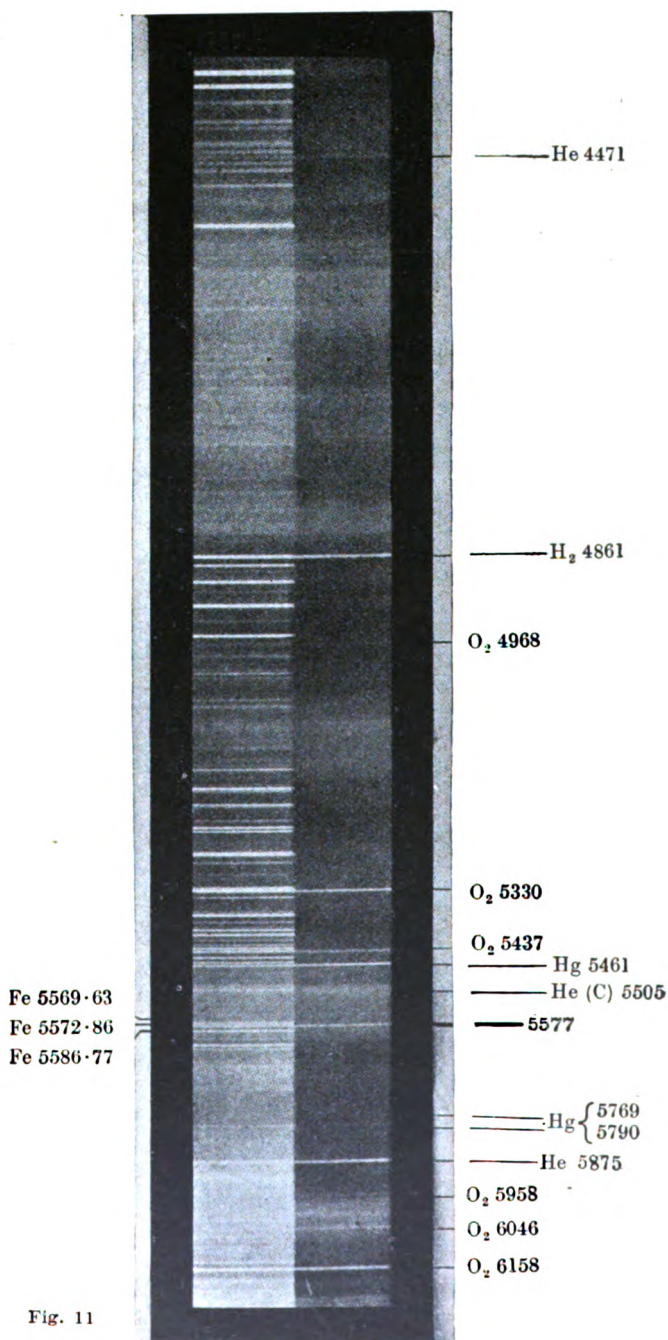


Fig. 11



PL. IX

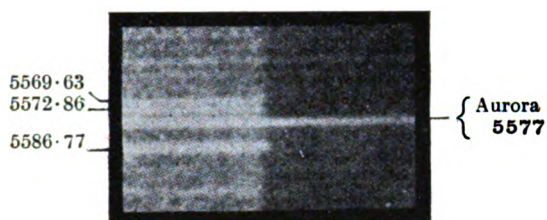


Fig. 12

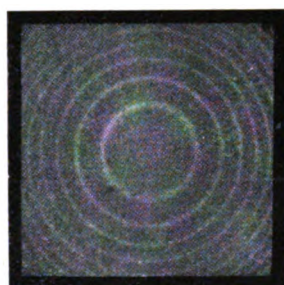


Fig. 13

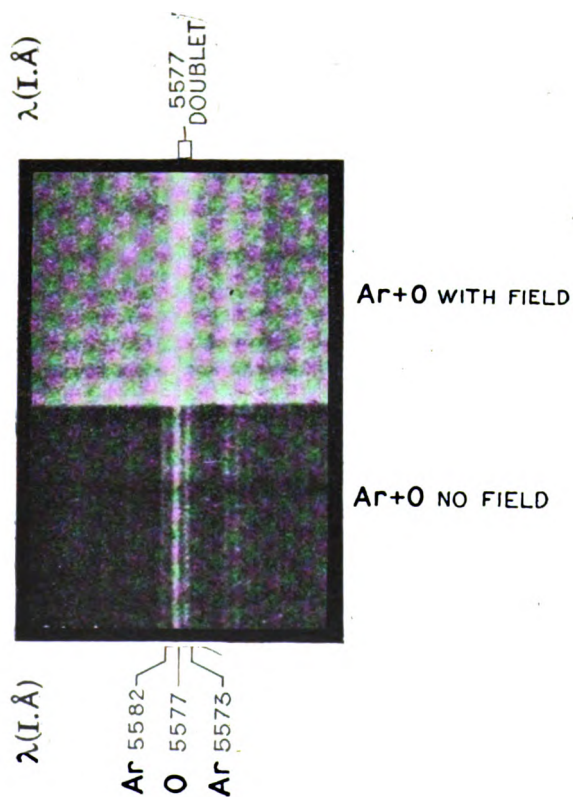


Fig. 14

PL. X

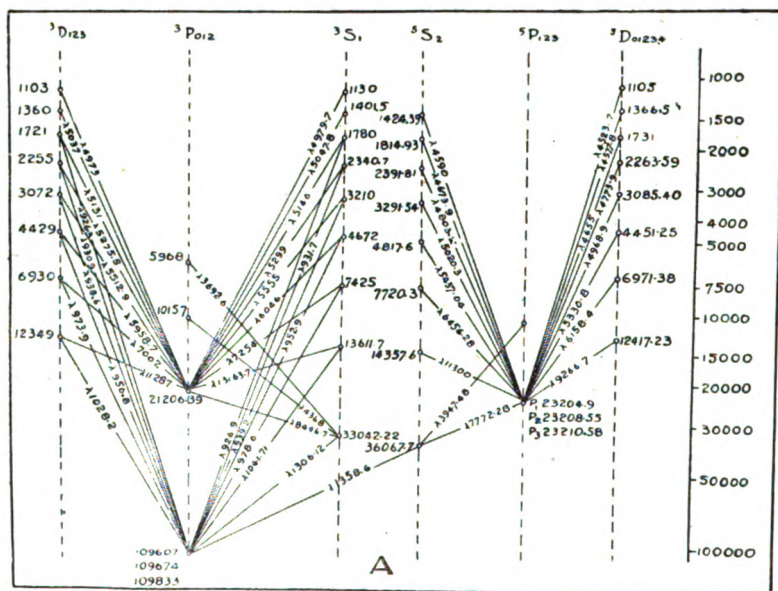


Fig. 15

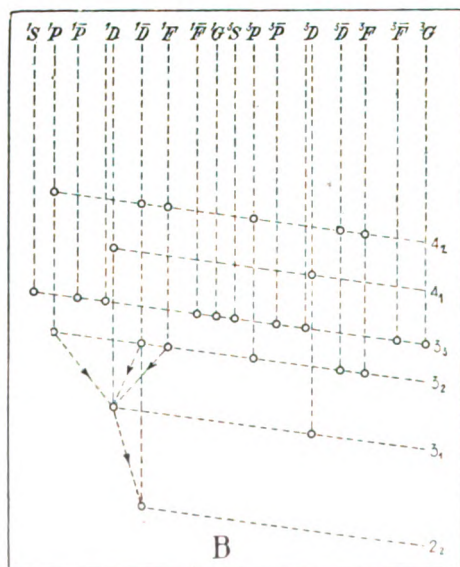


Fig. 16

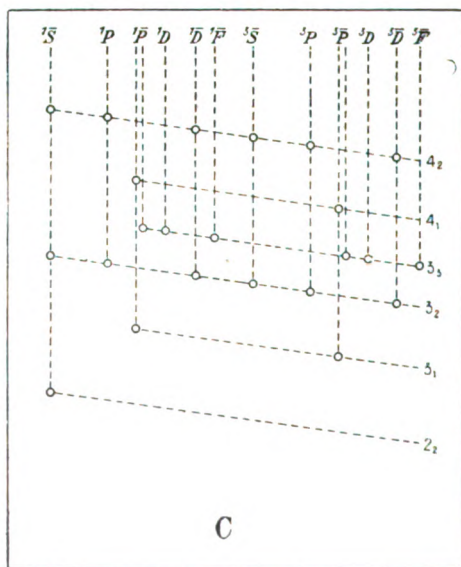


Fig. 17

# The band spectrum of hydrogen

by

O. W. Richardson - London

I wish to describe to the Congress some of the more interesting results of my researches on the band spectrum of hydrogen. The importance of this problem rests on the unique character of the hydrogen molecule regarded as a structure. However complicated it may be it must still be the simplest molecular structure of any neutral molecule. Consisting as it does only of two electrons and two protons, the only simpler structures are the atoms of hydrogen and of helium. Whatever else it may fail to explain, any satisfactory ultimate theory of matter will have to explain the spectroscopic properties of neutral  $H_2$ . The importance of interpreting this spectrum is thus immediately obvious.

This spectrum is often called the many lined spectrum of hydrogen to distinguish it on the one hand from the simple Balmer's series and on the other hand from other band spectra. It has little resemblance to the ordinary band spectrum but has rather the appearance of a very complicated line spectrum. As it is usually observed this spectrum is undoubtedly a mixture of the spectra of several different molecules and probably contains the spectra of  $H_2$ ,  $H_3$ ,  $H_2 +$  and possibly  $H -$ . In what follows I shall confine my remarks to some properties of what I believe to be the spectrum of  $H_2$  the neutral hydrogen molecule.

I might say a few words about the experimental difficulties of deciphering this spectrum. Suppose that we exa-



mine a microphotograph of the spectrum as it is usually observed, extending from  $H\alpha$  to about 5000  $\text{\AA}$  units, taken with the density measuring apparatus of Moll and Burgers. There is no obvious regularity <sup>(1)</sup> and the microphotograph presents the appearance of the Alps as seen from the Brunate rather than any regular scientific phenomenon. But I have found that the spectrum is greatly simplified if it is taken from a special low voltage electron discharge which I have called the first type discharge <sup>(2)</sup>. Suppose that we examine a microphotograph of the spectrum with this special excitation taken on the same Moll and Burgers instrument as before and with similar dispersion. It now consists of an obvious sequence of very short bands <sup>(3)</sup> with some of the lines comparable in intensity with  $H\alpha$ . The band character of the strongest of these lines was recognised by Fulcher in 1913. These bands in the red can be arranged as a sequence of bands <sup>(3)</sup> with the vibrational transitions  $0 \rightarrow 0$ ,  $1 \rightarrow 1$ ,  $2 \rightarrow 2$ ,  $3 \rightarrow 3$ ,  $4 \rightarrow 4$ , and  $5 \rightarrow 5$ , and there are other bands in the blue, the green and the infra-red whose lines are connected with the lines of the red bands by the combination principle in the way which is usual with bands arising from connected sets of vibrational transitions. We thus have a complete *band system* extending from the infra-red right across the visible.

But this is only part of the story. There are a number of other band systems all of which have the same final states as this one. These various bands arise by different transitions between various electronic and vibrational levels. But now if we subtract the effects due to rotation and to vibration and calculate the so-called null lines  $\nu_0$  for each of these band systems the frequencies fall into a simple Rydberg-

---

<sup>(1)</sup> RICHARDSON and TANAKA - « Roy. Soc. Prop. A. », vol. 106, p. 643, 1924.

<sup>(2)</sup> RICHARDSON - « Roy. Soc. Proc. A. », vol. 111, pp. 715, 716, 1926.

<sup>(3)</sup> RICHARDSON - « Roy. Soc. Proc. A. », vol. 113, p. 70, 1926.

Ritz formula <sup>(1)</sup> with an accuracy similar to that obtained with line spectra and the numbers show that the various band systems are due to the electron transitions  $3 \rightarrow 2$ ,  $4 \rightarrow 2$ ,  $5 \rightarrow 2$ ,  $6 \rightarrow 2$  and  $7 \rightarrow 2$ . To this extent these band systems are analogous to the first five lines of Balmer's series.

These developments enable us to calculate such quantities as the vibration frequencies, moments of inertia, nuclear distances, heats of dissociation etc. of the various excited hydrogen molecules <sup>(2)</sup>. I do not wish to dwell on them except to say in passing that they are close to the best estimates which the theoretical physicists have so far made towards these quantities with the help of the wave-mechanics and seem to have little resemblance to the anticipations of the older quantum theory models.

The bands which I have described form the most complete *series* of band systems which has yet been found in any spectrum. I have not time to go into the cause of this limitation in other spectra but it has to do with the considerations brought before us on Monday by Professor Franck.

There is, however, one point I must mention. There is a very close connection between the hydrogen band spectrum and the helium line spectrum. The electronic terms of the series of band systems I have described are almost the same as the terms of the principal series of helium doublets (ortho-helium). This will be clear from the following table:

| Electronic quantum no. | 2        | 3        | 4       | 5       | 6       | 7       | 8       | 9       |
|------------------------|----------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| He $m\lambda$ terms    | 29223.36 | 12746.08 | 7092.59 | 4509.96 | 3117.66 | 2283.31 | 1743.79 | 1375.50 |
| H <sub>2</sub> terms   | 29502.82 | 12712.87 | 7067.07 | 4492.78 | 3106.80 | 2275.86 | 1738.69 | 1371.51 |

<sup>(1)</sup> RICHARDSON - « Roy. Soc. Proc. A. », vol. 113, pp. 339, 400, 1926.

<sup>(2)</sup> RICHARDSON - « Roy. Soc. Proc. A. », vol. 113, pp. 401, 409, 410, 415, 1926; vol. 114, pp. 648, 649, 1927.

It thus seems probable that this hydrogen band series is the band analogue of the principal series of helium doublets ( $2\sigma - m\pi$  in Fowler's notation). There is also evidence of the existence of other series of band systems which would correspond to the series  $2\sigma \rightarrow m\delta$ ,  $2\sigma \rightarrow m\sigma$ ,  $2\pi \rightarrow m\sigma$ ,  $2\pi \rightarrow m\pi$  and  $2\pi \rightarrow m\delta$  as well as another group of bands which may be the analogue of the helium singlet system. Much of this evidence I have not yet published as the matter is still insufficiently explored.

From the data I have mentioned I was able to calculate <sup>(1)</sup>, with the help of Dieke and Hopfield's classification of the ultra-violet bands, the value of the moment of inertia of unexcited  $H_2$ . In this way I found the value  $4.52 \times 10^{-41}$ . This was much higher than any values which seemed probable in connection with the theories of the specific heat of hydrogen at low temperatures. It has since been confirmed by Hori in the laboratory of Professor Bohr at Copenhagen by a direct analysis of the ultra-violet spectrum.

This difficulty with the specific heats has been resolved by Dennison <sup>(2)</sup> who supposes that ordinary hydrogen gas consists of two different kinds of molecules one in states corresponding to antisymmetric and the other to the symmetric solutions of the wave mechanics and that there is no interaction between one class and the other. He then finds that the specific heat data require the value  $4.6 \times 10^{-41}$  for the moment of inertia of the hydrogen molecule — practically the same value as that which I had found — and that the antisymmetric are three times as numerous as the symmetric molecules.

Now, and this is a very interesting point, there is a marked alternation in the intensities of the lines of the  $Q$  branches of this spectrum. Actually the regularity is complicated by the temperature effect on the intensities and by blending. When these effects are taken out I find that

---

<sup>(1)</sup> « Roy. Soc. Proc. A. », vol. 114, p. 649, 1927.

<sup>(2)</sup> « Roy. Soc. Proc. A. », vol. 115, p. 483, 1927.

the odd numbered lines are almost exactly three times as intense as the even numbered lines. This holds for a considerable number of different types of  $3 \rightarrow 2$  electron transitions and some  $4 \rightarrow 2$  transitions. In other cases the data are too incomplete to show anything definite. The odd numbered lines correspond to transitions between anti-symmetric states and the even numbered to symmetric. It follows that the ratio 3:1 for the antisymmetric to the symmetric molecules is not confined to ordinary unexcited hydrogen but is a pretty general property of the different excited hydrogen molecules.

---

**Mr. SOMMERFELD:** I would ask if Mr. Richardson is aware of the work that has been done by Mr. Condon in my institute according to which the data which Mr. Richardson had found for such quantities as the moments of inertia and vibration frequencies of the various hydrogen molecules may be estimated, and if he could agree with the values calculated by the wave mechanics.

**Mr. RICHARDSON:** I was familiar with the work of Mr. Condon but I was unable to deal with it in the lecture as the time was insufficient. The general situation seems to be this: that the calculations by the wave mechanics are not yet quite certain but the spectroscopic results fall within the limits set by such calculations. On the other hand it is quite certain that the results of the classical theories disagree with the spectroscopic data.

**Mr. KRAMERS:** I would ask Mr. Richardson if in the representation of the null-lines of the hydrogen band series by means of a Rydberg-Ritz formula the zero-point energy of the vibration of the molecules has been taken into account.

**Mr. RICHARDSON:** The Rydberg-Ritz formula was calculated for the null-lines themselves but it would be changed only exceedingly little if the rotational zero-point energy was allowed for. The vibrational zero-point energy would have a more serious

effect and would probably change the constants by an appreciable amount.

Mr. N. M. SAHA: I would like to request Prof. Richardson to clear up one point. He has referred to two types of hydrogen molecules existing in the spectrum, similar to parhelium and orthohelium respectively, and he has also mentioned that they occur at the temperature at which specific heat is measured. Now the distinction between parhelium and orthohelium is due to electronic arrangement and there is a great difference of energy between the two states. I would ask what is the difference of energy between the two states of the hydrogen molecules. If it is very large, one fails to see how the type which is similar to orthohelium can be produced in sufficient quantity at temperature at which specific heat is measured. The fact that it is produced in large quantity in course of spectral excitation cannot be cited in support, because spectral excitation corresponds to a very high temperature. If the energy difference is very small, one fails to see what advantage is gained by assuming that there are two different kinds of hydrogen. My remark should not be taken as against the existence of two states under stimulus, but objects to the supposition of their existence at ordinary temperatures.

Mr. RICHARDSON: The question of the symmetric and asymmetric states makes very little difference to the energy terms. The 3:1 ratio for the normal hydrogen molecules seems very natural when one considers that the same ratio is present in the various excited states and that all the spectroscopic transitions are between states of the same kind whether symmetric or asymmetric.

The effect on the specific heat arises from the fact that the quantum distribution (statistics) of the energy is different for the symmetric and asymmetric states and not from an effect on the energy term values. As regards the question of orthohelium and parhelium Mr. Saha has misunderstood me. In my view the unexcited  $H_2$  molecule is in a  $1S$  state like the unexcited  $He$  atom and is not in a condition analogous to a mixture of ortho and parhelium.

# Spektroskopische Lichtquellen

von

F. Paschen – Charlottenburg

Nachdem das von N. Bohr gegebene Modell der Emission eines Serienspectrum als richtig erkannt ist, und die Energiestufen dieses Modelles durch die Electronenstoss-Versuche <sup>(1)</sup> als real nachgewiesen sind, liegt es nahe, Lichtquellen experimentell herzustellen, in denen ein Serienspectrum willkürlich entweder vollständig oder nur bis zu einer bestimmten Anregung entwickelt ist. Wenn man dies nach den Methoden des Electronenstosses erreichen wollte, würde man stets nur geringe Helligkeit erhalten. Ein besonderes Interesse verdient für die praktische Serienanalyse der Fall, dass die Serien mit hohen Gliedern erscheinen, da als dann die Analyse bedeutend an Sicherheit gewinnt. Ebenso wichtig ist es aber auch, wenn es gelingt, von einem Serienspectrum nur eine willkürlich begrenzte unterhalb einer bekannten Anregungsspannung liegende Emission, diese aber mit grosser Lichtstärke herzustellen. Diese Aufgabe erscheint wichtig für solche Spectren, in welchen bisher nur sogenannte Multiplets, aber noch keine Serien gefunden sind. Für diese lassen sich bisher keine genaueren Werte der Terme angeben. Wenn man aber Serien erzeugen oder die Anregungsenergie der Multiplets begrenzen könnte, wäre die Berechnung oder Abschätzung der Terme möglich.

---

<sup>(1)</sup> J. FRANCK und P. JORDAN, *Anregung von Quantensprüngen durch Stösse*. Berlin, Jul. Springer, 1926.

Der erste Fall, Serien mit hohen Gliedern, war bisher nur realisiert bei electrischen Bogenentladungen im Vacuum und bei ganz reinen Metaldämpfen von Quecksilber, Zink, Cadmium, Calcium. Die Singuletsysteme dieser Spectren konnten dadurch gefunden werden. Ein weiteres Beispiel sind die sehr vollständig erzeugten Hauptserien der Alkali-Bogenspectren durch Absorption in reinem Dampf. Ferner ergab das positive Licht der Glimmentladung in reinen Gasen wie den Edelgasen oder in Wasserstoff und Sauerstoff Bogenspectren mit reichlicher Serienentwicklung.

Dagegen treten stets nur wenige Glieder der Serien auf, wenn zum Beispiel dem Kohlebogen in Luft Metaldämpfe beigemischt werden, wenn das positive oder negative Licht der Glimmentladung erhebliche Verunreinigungen enthält. Funken-Entladungen, bei denen hohe electrische Felder auftreten, sind sehr ungünstig, auch der Vacuum-Funke. Sie geben stets nur die stärksten Anfangsglieder der Serien. Ein Magnetfeld unterdrückt höhere Serienglieder, auch wenn die Stromlinien den magnetischen Kraftlinien parallel gerichtet sind. Die Ursache wird darin zu suchen sein, dass die electromagnetischen Wirkungen ähnlich electrischen Feldern stören.

Sind electrische Felder ausgeschaltet wie im negativen Glimmlicht einer Glimmentladung, so erhält man bei reinen Gasen das erste Funkenspectrum mit reicher Serienentwicklung und mit ungestörten Feinstructuren der Linien. Im Inneren einer cylindrischen Hohlkathode kann es dabei erhebliche Lichtstärke erlangen, ohne dass Störungen durch electrische Felder auftreten. Beispiele sind: Helium II (Paschen) <sup>(1)</sup>, Zn II und Cd III (nach von Salis) <sup>(2)</sup>, Li II nach Schüler <sup>(3)</sup>. Diese Lichtquelle erscheint für weitere Serienanalysen von grosser Fruchtbarkeit. Doch ist sie nicht ohne Weiteres anwendbar für hoch siedende Stoffe wie Bor, Aluminium, Beryllium und dergl.

---

(<sup>1</sup>) F. PASCHEN, « Ann. d. Phys. », 50 S. 901, 1916.

(<sup>2</sup>) G. R. SALIS, « Ann. d. Phys. », 76, S. 145, 1925.

(<sup>3</sup>) H. SCHÜLER, « Naturwiss. », 12, S. 579, 1924.

Es giebt einen zweiten Weg zur Erzeugung hoher Serierglieder und zugleich zur willkürlichen Begrenzung der Anregungsenergie, der auch für hoch siedende Stoffe brauchbar ist: Man hat eine Glimmentladung in einem indifferenten Gase, zum Beispiel Helium, Neon oder Argon und mischt den gewünschten Stoff spärlich zu. Ich habe diesen Fall mit einer cylindrischen Hohlkathode aus Aluminium in reinem Heliumgas vorgefunden und studirt. Es zeigte sich im Glimmlicht im Inneren des Cylinders neben dem Bogenspectrum das erste Funkenspectrum des Aluminium Al II um so vollständiger entwickelt je reiner das Helium war, welches die Entladung trug. Die Serienanalyse wurde durch die überraschend lichtstarke Entwicklung von hohen Seriengliedern (bis zu 17) ermöglicht <sup>(1)</sup>. In diesem Falle gelangt Aluminium durch electrische Zerstäubung der inneren Cylinderwand in das Glimmlicht. Ebenso erhält man mit einem Magnesiumcylinder das erste Funkenspectrum Mg II des Magnesium.

Um die Lichtanregung in diesem Falle verstehen zu lernen, wurde zunächst angenommen, dass die Aluminium — oder Magnesium — Atome selber nicht an der Entladung Teil nehmen. Für die Lichtanregung kommen dann entweder primäre Electonen in Betracht welche in Helium nach den Versuchen von Franck und Hertz in der Mehrzahl höchstens die zur Umwandlung in den metastabilen Zustand des Helium atoms erforderliche Energie von 19, 73 Volt gewinnen können. Im Endeffect gleichwertig wäre die Annahme, dass die Leuchtenergie durch metastabile Heliumatome übertragen wird, die nach meinen Versuchen über die Absorption der Resonanzlinie  $1,08 \mu$  in grosser Zahl ausgesammelt sein müssen und beim Zusammenstoss eine Energie von 19,73 Volt abgeben können. Unter solcher Annahme war die vollständige Entwicklung des Spectrum Al II verständlich, da die Ionisationsenergie des Ions  $Al^+$  nach der Serienanalyse 18,744 Volt beträgt (Der Wert des Grundterms  $3'S_0$  ergab

---

<sup>(1)</sup> F. PASCHEN, « Ann. d. Phys. », 71, S. 142, 1923; « Ann. d. Phys. », 71, S. 537, 1923; « Ann. d. Phys. », 84, S. 1, 1927.



sich zu  $\nu = 151860$ ). Allerdings war die weitere Annahme nöthig, dass im Glimmlicht die Aluminiumatome zahlreich einfach ionisirt sein müssen, da für die Jonisirung des neutralen Aluminiumatoms 5,95 Volt erforderlich sind, deren Betrag nicht mehr gedeckt wäre. Aehnlich liegen die Verhältnisse bei Magnesium, Zink und Cadmium, wie aus beistehender Tabelle I ersichtlich ist.

TABELLE I.  
Ionisirungsspannung

|           | <i>neutr. Atom</i> |         | <i>Jon</i> |         |            |
|-----------|--------------------|---------|------------|---------|------------|
|           | Term $T_0$         | in Volt | $T_0^+$    | in Volt | Summe Volt |
| <i>Al</i> | 48167              | 5,95    | 151860     | 18,744  | 24,69      |
| <i>Mg</i> | 61663              | 7,61    | 121267     | 14,96   | 22,57      |
| <i>Zn</i> | 75759              | 9,35    | 144890     | 17,89   | 27,24      |
| <i>Cd</i> | 72533              | 8,95    | 136377     | 16,84   | 25,79      |

Zur Klärung dieser Verhältnisse hat Herr Dr. Frerichs auf meine Veranlassung Versuche unternommen. Es wurden den reinen Edelgasen Helium, Neon und Argon schwache Beimengungen von Al, Mg, Zn, Cd gegeben und die Spectren untersucht 1) im Glimmlicht im Inneren einer cylindrischen Hohlkathode und 2) in der positiven Lichtsäule.

Unter der Annahme, dass Anregungen nur bis zur Energie des metastabilen Zustandes des Edelgasatoms möglich sind, würden diese sein:

|       | in Helium | Neon   | Argon                  |
|-------|-----------|--------|------------------------|
| $E =$ | 19,73     | 16,6   | 11,5 Volt.             |
| $V =$ | 159830    | 134500 | 93170 $\text{cm}^{-1}$ |

Es würden nur Linien auftreten können, deren Anregungsenergie höchstens gleich diesen Werten ist.

Es bedeutet  $T_0$  den Termwert des Ruhezustandes des Atoms (Jonisirungsenergie). Eine Linie  $\nu = \tau - \tau'$  entspricht dem Uebergang vom Zustand  $\tau'$  in denjenigen  $\tau$ . Dann ist nach N. Bohr  $T_0 - \tau'$  die Anregungsenergie dieser Linie. Ist  $T_0$  gegeben und dazu die Anregungsenergie  $E$ , so folgt  $T = T_0 - E$  als Minimalwert von  $\tau' \cdot \tau' \geq T$  ist möglich.

Die Versuche sind mit Quarzglasröhren ausgeführt. Die Kathode war entweder ein hohler Aluminium — oder Magnesium — Cylinder oder eine dünnwandigen Kohlecylinder. Die Edelgase wurden durch eine Stufen-Dampfstrahl-pumpe aus Quarz in dauernder Zirkulation durch die Entladungsröhre gehalten und dabei nach Austritt aus derselben von Wasserstoff durch geglühtes Kupferoxyd befreit. Helium und Neon wurden durch einen in flüssige Luft tauchenden Kohlebehälter von weiteren Verunreinigungen befreit. Zur Reinigung des Argons diente erhitztes Calcium oder Magnesium. Mit solcher Anordnung gelingt in kurzer Zeit eine völlige Reinigung selbst der Kohlekathode.

Das Resultat dieser Untersuchung ist das folgende:

*Erstens:* Im negativen Glimmlicht erscheinen die Bogenspectren vollständig. Vom ersten Funkenspectrum erscheinen die Linien, welche weniger Anregung gebrauchen, als die Anregungsenergie des Edelgases  $E$ , wobei die Fremdatome als einfach ionisierte Atome zugegen und als solche angeregt erscheinen. Nur solche Linien erscheinen, deren negativer Termwert  $\tau'$  grösser als der Wert  $T$  der Tabelle II ist,  $T_0^+$  ist der Term des Grundzustandes des einfach geladenen Ions. Negative Werte von  $T$  bedeuten den über die vollständige Ionisation ( $\tau' = 0$ ) überschüssigen Energiebetrag, also jedenfalls vollständige Entwicklung des ersten Funkenspectrum.

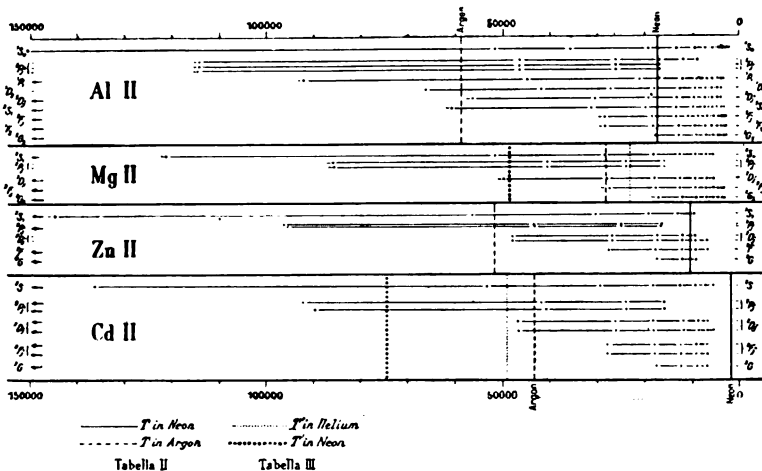


TABELLE II.

|        | $T_0^+$ | $T = T_0^+ - E$ |         |         |
|--------|---------|-----------------|---------|---------|
|        |         | He              | Ne      | Ar      |
| $Al^+$ | 151860  | — 7970          | + 17360 | + 58690 |
| $Mg^+$ | 121267  | — 37163         | — 13233 | + 28097 |
| $Zn^+$ | 144890  | — 14940         | + 10390 | + 51720 |
| $Cd^+$ | 136377  | — 23452         | + 1877  | + 43207 |

In Helium erscheinen die I. Funkenspectren vollständig, in Neon und Argon unvollständig. Die Figur giebt nach Bohr Diagramme der 4 Serienspectren. Nur zwischen den Zuständen, welche links von den für Neon und Argon eingezeichneten Vertikalstrichen liegen, sind Uebergänge möglich. Nur diese Linien wurden gefunden. Die Zustände rechts von den Strichen tragen zu keiner beobachtbaren Linie bei. Zum Beispiel:

*Aluminium in Neon*

|               | gefunden |                                                | fehlt   |                                      |
|---------------|----------|------------------------------------------------|---------|--------------------------------------|
| $4^3P - n^3D$ | $n = 5$  | $\lambda = 3655 \text{ Å} \quad \tau' = 19040$ | $n = 6$ | $\lambda = 2998 \quad \tau' = 13048$ |
| $4^3P - n^3S$ | $n = 6$  | 3738                                           | $n = 7$ | 3026 13364                           |
| $3^3D - n^3F$ | $n = 5$  | 2638                                           | $n = 6$ | 2326 13341                           |
| $4^1P - n^1D$ | $n = 6$  | 3703                                           | $n = 7$ | 3088 12574                           |
| $4^1P - n^1S$ | $n = 6$  | 3866                                           | $n = 7$ | 3135 13061                           |
| $3^1D - n^1P$ | $n = 5$  | 2475                                           | 25994   | stark                                |
| $4^1D - n^1P$ | $n = 6$  | 4026                                           | 16943   | sehr schwach                         |
| $4^1S - n^1P$ |          |                                                | $n = 6$ | 2526 16943                           |
| $3^1D - n^1F$ | $n = 4$  | 2631                                           | 28393   | stark                                |

*Aluminium in Argon*

Es wurden nur gefunden:

|                 | $\lambda$ | $\tau$              |
|-----------------|-----------|---------------------|
| $3^1S - 3^3P_1$ | 2669      | 114406 stark        |
| $3^1P - 3^1D$   | 3900      | 66381 schwach       |
| $3^1P - 4^1S$   | 2816      | 56512 sehr schwach. |

Die sehr starken Linien 4026 in Neon und 2816 in Argon sind schwach da, obwohl  $\tau'$  ein wenig unter  $T$  liegt, was auf zusätzliche Erregung durch Wärmebewegung oder Elektronenstosse deutet.

Im Falle des Zinks und des Cadmiuns erhielt man diese Resultate nur mit einer Kohlekathode, indem man durch besondere electriche Erhitzung des neben der Kathode liegenden Metalles für eine geringe Menge Dampf sorgte. Bestand die Kathode selber aus einem Zinkcylinder, oder erzeugte man zu grossen Dampfdruck, so erschien stets das vollständige Funkenspectrum. Offenbar ist hier die Zerstäubung zu ergiebig, so dass die Forderung spärlicher Verteilung des Dampfes nicht erfüllt ist.

*Zweitens:* In der positiven Lichtsäule wurde Magnesium und Cadmium untersucht. Man erhitzte die Metalle, welche in dem Rohr lagen, electriche bis zu geringen Dampfdrucken. Bei zu grossen Dampfdrucken zeigte der Metaldampf hier allein das Bogenspectrum, wie es sein würde, wenn er hier die Leitung des Stromes übernimmt.

Es ergab sich noch dasselbe Bild wie im negativen Glimmlicht. Aber es war ein Unterschied vorhanden: Würden hier die Fremdatome in neutralen Zustand zugegen sein, so wäre Folgendes zu erwarten:

TABELLE III.

|           | $T_0$ | $T_0^+$ | $T'$      |           |           |
|-----------|-------|---------|-----------|-----------|-----------|
|           |       |         | <i>He</i> | <i>Ne</i> | <i>Ar</i> |
| <i>Mg</i> | 61663 | 121267  | 23100     | 48430     | 89760     |
| <i>Cd</i> | 72533 | 136377  | 49080     | 74410     | 115740    |

Von der Unwandlungsspannung des Edelgases wäre zuerst die Jonisirung des neutralen Atoms  $T_0$  und von dem Rest die Anregung des Funkenspectrums zu bestreiten. Die Linien, deren negativer Term  $\tau'$  zwischen dem hier als  $T'$  und dem in Tabelle II als  $T$  berechneten Wert liegt waren beträchtlich schwächer als im negativen Glimmlicht. Diejenigen, deren  $\tau'$  über den Werten  $T'$  der Tabelle III liegt waren stark. Wir schliessen, dass zwar noch eine beträchtliche Zahl der Fremdatome als ionisirte, daneben aber auch eine beträchtliche Zahl als neutrale die verfügbare Energie empfangen.

Eine Bestätigung dieses Schlusses erbringt ein anderes

Experiment bei welchen wirklich nur die nach Tab. III errechneten Werte  $T'$  als Minimalwerte von  $\tau'$  das Spektrum bestimmen.

Macht man an das Rohr, in welchem die positive Säule leuchtet einen Ansatz aus durchsichtigen Quarzglas, in welchem das Fremdmetall verdampft wird, in den der Strom und das Leuchten der positiven Säule aber nicht hinein zweigt, so zeigt sich hier ein Leuchten des Dampfes bis zu einer Entfernung (gerechnet vom Leuchten der positiven Schicht an) von 1,5 cm. bei Helium und von ca. 2 cm. bei Neon. In diesem Leuchten reicht das Spectrum nur bis  $T'$  der Tab. III.

Es gelang weiter, in diesen Teilen des Ansatzrohres und bis zu den angegebenen Entfernungen von der positiven Säule die Anwesenheit metastabiler Edelgasatome nachzuweisen. Der Nachweis geschah in Neon mit der Linie 6402. Mit einem Interferometer nach Perot-Fabry gelang es, die Absorption dieser Linie in diesen Teilen des Ansatzes nachzuweisen. Die Linie ist  $1,5 s_5 - 2 p_9$ , womit die Anwesenheit des metastabilen Zustandes  $1,5 s_5$  bis zu Entfernungen von 2 cm. von der leuchtenden Säule erwiesen ist.

Wir dürfen als erwiesen ansehen die Uebertragung der Umwandlungsenergie des Edelgases auf die neutralen Atome des Dampfes, und aus dem letzten Experiment folgt dass dies durch die metastabilen Atome selber geschieht. Dann aber muss auch im positiven Licht selber und im Glimmlicht eine erhebliche Energieübertragung durch Stösse mit den metastabilen Atomen Statt finden.

Beim Elektronenstoss ist die Ausbeute eine Funktion der Energie. Bei einem bestimmten Energieüberschuss ist sie eine Maximale. Auch dies Phänomen ist hier vorhanden. Zum Beispiel braucht das Triplet 6243, 6233, 6226 des Al II die Energie  $151860 - 30380 = 121480$ . Es tritt in Neon, das heisst bei einer Energie von 134500 verstärkt und jedenfalls bedeutend intensiver auf als in Helium, wo die Energie 159830 beträgt. Eine namhafte Verstärkung wird bei diesen Phänomenen immer dann beobachtet, wenn die verfügbare

Energie die nothwendige um etwa 10 Proc. übertrifft. Dies wird der Grund sein, weshalb bei Aluminium in Helium so ausserordentlich hohe Serienglieder beobachtet werden könnten.

Die Anwendung dieser Phänomene zur Analyse unbekannter Spectren, besonders der ersten Funkenpectren, ergibt sich hiernach. Schwer verdampfbare Stoffe wird man auf die innere Wand einer cylindrischen Kohlekathode bringen. So zerstäubt electrisch sogar Bor genügend. R. A. Sawyer <sup>(1)</sup> konnte in Helium damit die bekannten Serien — anfänge von BI fortsetzen.

Andererseits geben diese Phänomene ebenso wie früher behandelte über die Verstärkung der Serienenden <sup>(2)</sup> neue Gesichtspunkte zur Beurteilung der electrischen Vorgänge im positiven Licht und negativen Glimmlicht. Im letzteren müssen einfach geladene positive Jonen reichlich vorhanden sein, und zwar vom Edelgas und von den Fremdatomen. Das Leuchten des Bogenspectrums muss hier zum grossen Teil ein Einfangungsleuchten sein, während das Funken-spectrum durch Anregung zu Stande kommt. In dem positiven Licht andererseits genügt eine spärlichere einfache Jonisation zur Schaffung der Stromträger.

<sup>(1)</sup> R. A. SAWYER, *Die Naturwissenschaften*, 16 Sept. 1927, S. 765.

<sup>(2)</sup> F. PASCHEN, « Sitzungsber. Berl. Akad. d. wiss. », 16. S. 135, 1926.



# **The character of the General Radiation**

by

**W. Duane — Boston**

The impacts of electrons against atoms produce two different kinds of radiation — the general, or continuous spectrum and the line spectra.

By far, the greatest amount of energy radiated belongs to the general, or continuous spectrum, and not to the line spectra. In the x-ray region, in particular, the continuous, or the general radiation spectrum carries most of the radiated energy. In spite of this, and because the line spectra have an important bearing on atomic structure, the general radiation has received much less attention than the line spectra in the recent development of fundamental ideas in physical science. The experiments described in this note deal with the general radiation and not with the line spectra.

Some time before the appearance of x-ray spectrometers in research work carried on in America the writer performed a number of experiments on the general x-radiation. The object of these experiments was to determine whether the impacts of electrons, all of which had practically the same velocity when they struck the target of an x-ray tube, would produce homogeneous, monochromatic radiation. The experiments showed that the general radiation coming from an x-ray tube operated at a constant voltage was by no means homogeneous. The advent of the Bragg's x-ray spectrometer enabled us to discover the now well-known act that the general radiation has a sharply defined lower



wave-length limit, and that the spectrum extends from this limit toward longer wave-lengths, with a maximum intensity, the exact position of which depends on experimental conditions. The average or "effective" wave-length of the continuous spectrum may be .30, .50 or even several hundred per cent greater than the short wave-length limit.

The quantum theory explains the short wave-length limit qualitatively and quantitatively. It predicts that there can be no radiation produced of higher frequency than that given by the Einstein quantum equation; for the maximum energy that an electron can have when it impinges against an atom is  $Ve$ , and if it produces radiation the  $h\nu$  value of the radiation cannot be greater than  $Ve$ . The explanation of the radiation that has wave-lengths longer than the limit has been the object of some theoretical speculations. In these, the obvious assumption has usually been made that radiation of longer wave-length than the limit comes largely from the impacts against the atoms of the target of electrons that have had their energy reduced by previous collisions with other atoms. The following two questions, however, do not appear to have been definitely answered by direct experimentation. Firstly, the question as to whether, when an electron hits an atom in such a way as to produce radiation other than that of the atom's line spectrum, it produces a monochromatic ray or not. Secondly, the question as to whether, when an electron produces general radiation it gives up its entire kinetic energy to that radiation. The object of the researches to be described in this note has been to obtain experimental evidence bearing on these fundamental questions. In particular, the problem has been to produce and examine radiation coming from the impacts against atoms of electrons all of which have substantially the same kinetic energy at the moments of impact. To realize the conditions, electrons from a hot wire cathode have been shot into mercury vapor at a very low pressure. The difference of potential through which the electrons fell came from a high tension, large capacity storage battery,

the positive pole of which was put to earth and the mercury vapor was inside of a metal anode also connected to earth. Under these conditions all of the electrons must have had substantially the same kinetic energy when they entered the anode through a hole and struck the mercury atoms. The mercury vapor being at a very low pressure, probably

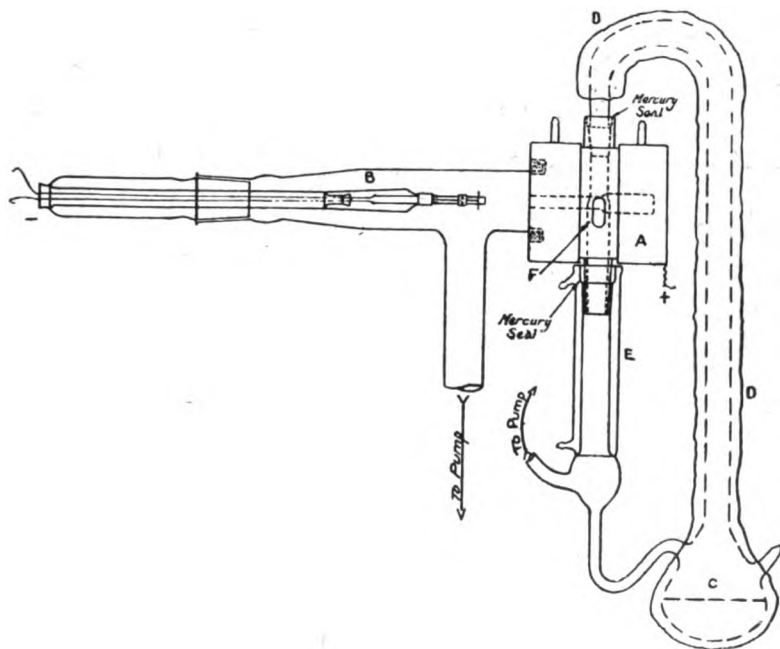


Fig. 1

very few of the electrons struck other atoms before they hit atoms in such a way as to produce radiation.

Two different types of apparatus were used in the experiments. In that represented by Fig. 1, the anode was water cooled and in that represented by Fig. 2, the anode was not cooled and got so hot during the bombardment by the electrons that no mercury could have condensed inside of it. In each figure, *A* represents the anode and *B* the Coolidge hot wire cathode which furnished the electrons. Both parts of the anode *A* in Fig. 2, that to the right and

that to the left of the window, *F*, consisted of brass tubing with brass ends containing holes for the electrons to enter by. The mercury vapor came from a heated reservoir, *C*, and passed around through the connecting tube, *D*, and down through the anode. The water cooling jacket, *E*, condensed the mercury vapor below the anode. The mercury

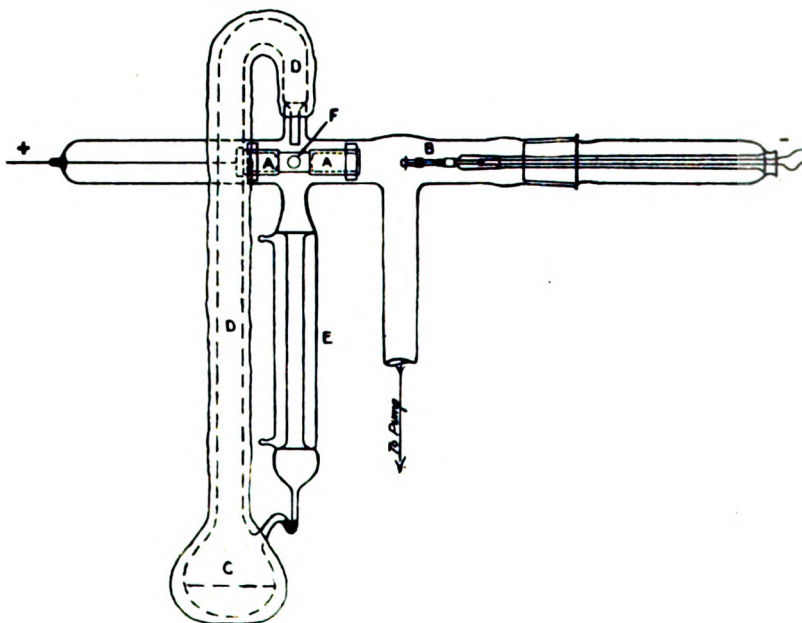


Fig. 2

system, therefore, formed a kind of mercury diffusion pump. The heat to vaporize the mercury came from an electrical heating coil wound around the reservoir, *C*, and the tube, *D*, and covered with a thick coating of asbestos. In order to prevent the condensation of mercury in the connecting tube, *D*, the coils of wire were so arranged as to produce a much higher temperature in the tube, *D*, than in the reservoir, *C*. This heating system furnished a reasonably constant stream of mercury vapor that could be regulated by varying the electrical heating current. The mercury itself formed

a sort of thin target for the production of x-radiation that continually reproduced itself. The radiation generated at the points of impact of the electrons against the mercury atoms was observed through thin windows, *F*, made of mica in the apparatus of Fig. 1 and of glass in the apparatus of Fig. 2.

In order to determine the exact points from which the radiation passing through the windows actually came, pin hole camera photographs were taken of the interior of the anodes. A sheet of lead with a pin hole in it was placed opposite and a short distance in front of the window, *F*, and several cm. back of the lead a photographic film, contained in an envelope of black paper so opaque that nothing but x-radiation could have made a photographic impression on it.

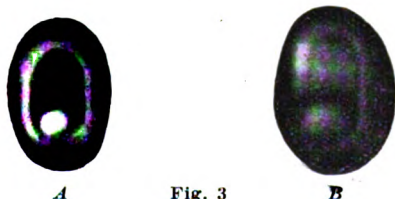


Fig. 3

Fig. 3 *A* and *B* are copies of photographs taken with the apparatus of Fig. 1. *A* represents the points in the interior of the anode from which the radiation came when electrons entered the anode but when no mercury vapor passed through the mercury system. This photograph shows the walls of the opening through which the radiation was observed, together with a drop of mercury that had collected at the bottom of the hole. Photograph *B* represents the source of radiation when the mercury stream passed through the anode as well as the stream of electrons. It indicates radiation from the walls of the hole and from the globule of mercury and, in addition, radiation coming from the space in which the electrons struck the mercury. It is this latter radiation which has been investigated in the experiments described below. The radiation to be examined may be separated from the wall radiation by placing a lead screen in the position occupied by the photographic film and drilling a hole through this screen at the place corresponding to the darkening on the film due to the mercury radiation. Expe-

periments show that no perceptible radiation came from the thin windows themselves.

The homogeneity or lack of homogeneity of a beam of radiation may be determined in different ways. Firstly, the absorption of the radiation may be measured and the effective wave-length of the beam calculated. The effective wave-length of a beam in a given case may be defined to be the wave-length of a homogeneous beam that is absorbed to the same extent as the actual beam. Secondly, the homogeneity may be examined by deflecting a beam of rays by means of prisms, or gratings, etc., (in the x-ray field by crystal gratings), and the wave-lengths determined by the usual procedure. The latter method is far more accurate than the former and gives in addition to the average wave-length at least a rough estimate of the distribution of energy in the spectrum. The former method, however, presents certain advantages, especially in the problem now under discussion; for far less intense radiation can be tested by it. In these experiments an important point was to use as little mercury vapor as possible in order to avoid multiple impacts of electrons against the mercury atoms. For this reason the absorption method of examining the homogeneity of the radiation was adopted for the first experiments, although now experiments on the spectrum of the radiation are in progress. The mercury heating current was regulated so as to vaporize just enough mercury to give radiation that could be detected and measured by its ionizing effect. Radiation of such weak intensity cannot be examined by means of a spectrometer.

In order to measure the absorption of the beam of rays coming from the mercury vapor an ionization chamber with a thin mica window in it and containing methyl iodide was set up opposite the window, *F*, and lead plates with holes in them were placed in the line of the beam so that only the radiation coming from the impacts of the electrons against the mercury entered the chamber with sufficient intensity to be detected. That this was the case in the actual

experiments is indicated by the fact that no perceptible ionization current could be observed when the mercury pump was not running. A quadrant electrometer measured the ionization current.

In order to examine general radiation that does not contain any of the line spectra it is necessary to operate the tube at a voltage insufficient to produce the *L* series lines of mercury. The longest lines in the *L* series of mercury require a voltage of 12,300 volts and, therefore, in the experiments here described a little less than 12,000 volts was used. A current was sent from the high tension storage battery through a circuit containing manganin wire resistances totalling a little more than 6,000,000 ohms. The x-ray tube was placed in parallel with 4,029,000 ohms of this resistance. This arrangement of circuits avoided the blowing out of the fuses in the battery, due to heavy discharges through the tube that occasionally occurred. By measuring the current passing through the 4,029,000 ohms with a standard milliammeter an accurate estimate of the voltage actually applied to the tube could be made. This current amounted to 2.95 milliamperes and the voltage actually applied to the tube was, therefore, 11,890 volts. This voltage does not produce the *L* series lines, but does produce the *M* series lines of mercury. They have, however, such long wave-lengths and are so easily absorbed by the windows in the x-ray tubes that no appreciable radiation from the *M*-series could pass into the ionization chamber. Thus the ionization current must have been due entirely to general radiation.

The short wave-length limit of the x-radiation produced by the above voltage of 11,890 volts is  $1.040 \text{ \AA}^{\circ}$ . The point to be decided by these experiments was, how close to this particular wave-length limit the average, or effective wave-length of the beam of x-rays coming from the mercury vapor really lay.

Absorption measurements with both types of tubes

(Fig. 1 and Fig. 2) have been made with substantially the same results in each case. An experiment with the hot anode tube represented by Fig. 2 will be described in detail. In this experiment the fraction of radiation passing through a thin sheet of aluminium was determined. The sheet had an area of 9.801 cm.<sup>2</sup> and it weighed .2718 gram. Hence the mass per unit area,  $\rho d$ , was .02773. The average value of the mass co-efficient of absorption,  $\frac{\mu}{\rho}$ , for aluminium given by Richtmyer and Allen is 13.9 for  $\lambda = 1.00$  and 20.0 for  $\lambda = 1.10$  Å. In order to obtain an independent measurement of the absorption of x-rays of given wave-lengths by *this particular* sheet of aluminium, and in order to correct for any possible impurities in the aluminium, the absorption of x-rays of definite wave-lengths by this sheet of aluminium was determined. The  $\gamma_1$  and  $\gamma_4$  lines in the *L* series of tungsten were employed, with wave-lengths of 1.096 and 1.026 Ångström respectively. An x-ray spectrometer with a tungsten target tube was adjusted so as to reflect each of these lines successively and the fraction of each passing through the sheet of aluminium was measured. In the case of the  $\gamma_1$  line,  $\lambda = 1.096$  Å the ratio of the intensity of radiation falling on the aluminium to that coming through it amounted 1.747. This gives a value of  $\frac{\mu}{\rho} = 20.2$ , in close agreement with the above-mentioned measurements of Richtmyer and Allen. In the case of the  $\gamma_4$  line the ratio of intensities was 1.544 giving a value of  $\frac{\mu}{\rho} = 15.9$ . Dr. E. Lorenz very kindly checked these values in separate experiments.

In order to determine the effective wave-length of the radiation coming from the mercury through the window of the x-ray tube the sheet of aluminium calibrated as described was placed between the tube and the ionization chamber, the distance from the sheet of aluminium to the window

of the ionization chamber being large, so that the amount of scattered radiation from the sheet of aluminium that entered the ionization chamber might be neglected. Two series of ten measurements each were made of the ratio of the ionization currents without and with the sheet of aluminium in place. The average value of the ratio of the radiation falling upon the aluminium sheet to that which pass through was 1.74 in the first series and 1.76 in the second. These ratios are probably correct to within one or two per cent. They are the same as that obtained in the calibration of the sheet of aluminium with the  $\gamma_1$  line to within the limits of errors of the measurements. The effective wave-length, therefore, of the x-ray beam coming from the mercury vapor through the window under the conditions of voltage, etc. described above does not differ perceptibly from that of the  $\gamma_1$  line in the  $L$  series of tungsten, namely:  $\lambda = 1.096\overset{\circ}{\text{\AA}}$ .

Another series of similar measurements was made with an additional sheet of aluminium inserted as a filter between the x-ray tube and the ionization chamber. Under these conditions, the ratio of the radiation falling on the calibrated sheet of aluminium to that which passed through the calibrated sheet was 1.79, a slightly greater value than that obtained without the additional sheet of aluminium. The difference between the two, however, is scarcely greater than the errors of measurements in experiments of this kind. The ratio 1.79 corresponds to an effective wave-length of  $1.11\overset{\circ}{\text{\AA}}$ . From these experiments, we may conclude that the aluminium filter does not reduce the effective wave-length coming from the mercury perceptibly and that this effective wave-length is  $1.10\overset{\circ}{\text{\AA}}$  to within the limits of error of the measurements.

Since the short wave-length limit of the spectrum for the voltage used was  $1.04\overset{\circ}{\text{\AA}}$ , we see that the effective wave-length of the beam is only about 6 % greater than the limit.



This difference, although small, is greater than the probable error of measurement and indicates that the beam of x-rays, although approximately homogeneous, is not exactly so. It is a great deal nearer homogeneity than would be the case were the target of the x-ray tube a solid one.

The effective wave-length  $\lambda_e$  of a beam of x-rays may be defined by the following equation:

$$e^{-f(\lambda_e)} \int I d\lambda = \int I_e^{-f(\lambda)} d\lambda,$$

where  $f(\lambda)$  is nearly proportioned to  $\lambda^3$ .

If we calculate the effective wave-length of a band in the spectrum of uniform intensity  $I$  extending from  $\lambda = 1.04$  to  $\lambda = 1.16$ , in other words, a band about 10 % in width, we find that its value is  $\lambda_e = 1.10$ . Hence, the beam of x-rays actually coming from the mercury through the window in our experiments was equivalent, in so far as its absorption in the sheet of aluminium is concerned, to a band 10 % broad extending from the short wave-length limit of the radiation toward longer wave-lengths.

It does not seem probable, however, that the actual x-ray band is of uniform intensity throughout. One would naturally expect the form of the intensity wave-length curve to be similar to that of a solid target, although very much narrower. The intensity curve for a solid target rises rapidly from the short wave-length limit to a maximum and then falls with decreasing rapidity toward the longer wave-lengths. If this is the actual shape of the intensity curve for the mercury radiation and if much of the radiation has wave-lengths longer than 1.16, most of the x-ray quanta coming from the mercury through the window must have wave-lengths lying between the short wave-length limit 1.04 and 1.10 Å. In any case, we see that a large proportion of the electrons give up most of the kinetic energy that they ever possessed to the x-ray quanta when they produce the x-radiation.

There are several reasons why the electrons that produce the x-radiation when they hit the mercury atoms may not all have the maximum kinetic energy represented by the voltage applied to the tube, namely  $V_e$ . If electrons come from a Coolidge cathode held at a constant potential below the anode, there is a slight spread of velocities, when they pass through a hole in that anode. Some experiments made by Mr. Hudson in our laboratory on the magnetic deflection of such electrons after they had passed through a long tube indicated that the spread of velocity was not large for voltages above 10,000 volts. The kinetic energy of only a few of the electrons differed perceptibly from the value  $V_e$  after they had come through the tube. In the experiments described in this note on the impacts of electrons against mercury atoms, some of the electrons may have hit mercury atoms before the impacts which actually produced the X-radiation and may have had their kinetic energies reduced by ionization. Again the impacts of the electrons against the solid interior walls of our anodes must have generated a large amount of x-radiation and this x-radiation must have produced photo-electrons with kinetic energies less than the value of  $V_e$ . The x-radiation produced by the impacts of the electrons against the solid walls of our anodes did not enter the ionization chamber, for no ionization could be detected when the mercury pump was not running. Some of the photo-electrons from this radiation, however, must have struck the mercury vapor atoms and these impacts were impacts of electrons of smaller kinetic energy than  $V_e$ . It is impossible to estimate what proportion of the electrons hitting the mercury atoms had kinetic energies less than  $V_e$ . There must have been some such collisions, however, and this fact means that on the average the amount of energy transformed from the kinetic energy of an electron to the energy of the quantum must be closer to the kinetic energy of the electron at the time of impact than to  $V_e$ . In other words, in a large number of impacts at least, the electron transfers almost all, if not

all of its kinetic energy to the quantum of radiation when it produces that quantum, and the radiation thus produced is nearly if not exactly monochromatic.

Mr. KRAMERS: I would point out that from the modern theoretical point of view one should undoubtedly expect that in Mr. Duane's experiments all wave-lengths longer than the Duane-Hunt limit should be present. I ask therefore if Mr. Duane thinks it possible with his source to measure the intensity distribution by means of cristal analysis, in order that the productions of the theory may be tested more closely.

Mr. DUANE: My source is still too weak to be investigated by the cristal method and, if the vapour pressure is increased the bombarding electrons would presumably no longer remain sufficiently homogenous. I hope, however, to continue the researches so as to be able to study the spectral distribution more closely.

Mr. WOOD: I would ask if we get the same radiation from mercury molecules as from mercury atoms.

Mr. DUANE: The wavelengths of the radiation do not depend upon the molecules or atoms but upon the difference of potential applied to the tube.

Mr. RICHARDSON: I would point out that it would be interesting to get the shape.

Mr. DUANE: I have the apparatus already set up for the purpose of attempting to get the spectroscopic shape of the band by means of crystal reflection.

Mr. COMPTON: Regarding the type of window is it the same as that seen?

Mr. DUANE: Yes it is the same.

Mr. COMPTON: May I ask whether you made any determination of the polarisation of this rays?

Mr. DUANE: No, but I have in mind to do it.

Mr. COMPTON: If you had been using a solid target of mercury what would have been the results?

Mr. DUANE: The wavelengths would have been longer.

Mr. COMPTON: If you had been using a thick target what would the effective wavelength of the rays have been?

Mr. DUANE: My impression is that the band is rather too narrow to be explained in this way.

Mr. RICHARDSON: I would ask whether you would get the same results by the spectroscopic method.

Mr. DUANE: The average or effective wavelength is 6 % longer than the shortwavelength limit. It is equivalent to a band of 12 %, but the spectral distribution may be quite different.

Mr. RICHARDSON: I was inclined to distrust the accuracy of the absorption method for analysing X-rays-spectra. I hope that the difficulties of using spectrometers will not prove unsurmountable.

Mr. DUANE: I hope also to overcome the difficulties and use this method for analysing X-rays-spectra. The measurement of the effective wavelength does not determine the spectral distribution.



# On The Explanation of Complicated Spectra of Elements

by

M. N. Saha - Allahabad

During the whole of the last century the belief was almost universal that the atom was an indivisible particle of mass with certain combining powers. This belief is now completely shattered owing to the discovery of the proton and the electron, and recognition of the fact that all elements are made up of these primordial elements. But the first suspicion on the indivisibility of the atom was thrown from studies on spectroscopy, in which it was found that even the simplest element viz. hydrogen does not give a single line, but apparently a fairly large number of lines. An element like iron gives in the visible range not less than 6000 lines. This fact led Rowland to remark that the atom is more complicated than even a grand piano.

It is not so well-known that long before the discovery of the electron, Sir Norman Lockyer, guided by his experience on the spectrum of different classes of stars, put forward the hypothesis of protoelements and subatomic particles. Prof. A. Fowler (1) informs us that Lockyer performed thousands of experiments to break up the elements by purely electrical discharge. The elements were indeed being broken up, but Bohr's theory had not yet appeared, and he had no means of interpreting his results. Icarus-like were his attempts and their significance was quite unappreciated at his own times.

The spectrum is the most characteristic property of the

atom, and it was perceived long ago that the proper interpretation of spectroscopic data is the key to the progress of atomic physics. But the task of interpretation is not so simple. Ever since the discovery of spectrum analysis by Kirchhoff about seventy years ago, spectroscopic data are accumulating such quantity that even the seven thick volumes of Kayser and Runge, and Konen are barely sufficient for reporting all the results. The vastness of the data combined with their complexity repelled even the greatest physicists of the last century against such an attempt. A great physicist once declared that he did not wish to engulf himself in the bog of spectroscopy.

The various steps by which a better understanding of spectroscopic data has been arrived at are now well-known. The first great landmark was Balmer's discovery of regularity in the hydrogen spectrum. Close upon this, followed the researches of Rydberg and Ritz on the alkali-spectrum, the discovery of the principle of combination and of the universal Rydberg constant. While the work of systematisation of spectroscopic data was being continued by Fowler and Paschen, there appeared in 1912, the epochmaking work of Bohr on the hydrogen spectrum, which gave the first Rutherford's atomic model; it also opened a general way for the interpretation of spectra. After Bohr's work, progress has been more rapid, and we can notice the following chief landmarks: Sommerfeld's generalisation of Bohr's theory (2), and the introduction of the various quantum number,  $n$ ,  $k$ ,  $j$ ,  $r$ ,  $m$ ; Sommerfeld and Kossel's displacement law (3); Catalan's discovery of multiplets (4); Landé's theory of Zeeman effect (5). The gradual clearing of our ideas on the electronic composition of atoms in the hands of Bohr, Stoner and Mainsmith; Pauli's principle of exclusion, and recognition of the fact that the doublet (or alkali type of) spectrum is the fundamental type (6). Pauli, Russell, Saunders (7) and Heisenberg's (8) principle of orbit or term-synthesis. Utilising these principles, Hund (9) has achieved the apparently impossible task of explaining the whole data

in complex spectra. Simultaneously a new quantum-mechanics has arisen in which, though much is still obscure, it is sure that a new way has been opened in the investigation of the atomic world. This is the wave-mechanics of De-Broglie-Schrödinger (10) with which the matrix-mechanics of Heisenberg, Born and Jordan (11) and the non-commutative mechanics of Dirac (12) are associated. We have also come to recognise that the electron is not merely a point-charge of electricity, but is also probably the fundamental magnetic unit - a fact which was first clearly stated by Goudsmit and Uhlenbeck (13). On the experimental side, we must mention the works of Millikan and Bowen who by applying the irregular doublet law, have very largely extended our knowledge of spectra of stripped atoms in the Schumann region.

The mechanical interpretation of spectra begun by Bohr and continued by Sommerfeld and others is however changing in a perplexing, rather kaleidoscopic way within the last few years. With Bohr, we believed in nonradiating orbits and quantum transitions. In Sommerfeld's generalisation not less than four quantum numbers had to be introduced to account for complex spectra, and were interpreted in terms of different mechanical quantities. Thus taking the symbol  $n'_{kj}$ , to denote a spectral term, according to Sommerfeld,

$n$  = total quantum number (i. e. energy of the orbit  
approximately  $= -R \frac{(z-s)^2}{n^2}$  .

$k$  = azimuthal quantum number 1, 2, 3, 4, for  $s, p, d, f$  orbits.

$r$  = multiplicity quantum number, denoting the resultant magnetic moment of the atomic residue (rest of the atom minus the valence electron) 1, 2, 3, 4 for singlets, doublets, triplets, etc.

$j$  = inner quantum number, defining the total magnetic moment of the atom which consists of magnetism due to the atomic residue plus magnetism due to the orbital



motion of the valence electron.  $j$  is thus the vector sum of  $k$  and  $r$ .

$m$  = magnetic quantum, and is simply the quantlike projection of  $j$  on a definite axis in space.

It has been found that though all these quantum numbers (and probably more) e. g. fine quantum number are required to describe an optical term completely, the mechanical interpretation put on these numbers is not always certain. In the original Bohr-Sommerfeld theory, all the quantum numbers were integral; gradually from study of Band spectra and Zeeman effect, half quantum numbers had to be introduced. Even before the rise of wave mechanics, it was found necessary to introduce associated quantum number. Thus instead of  $k$ , we now use  $i_k$ ,

$$i_k = 0, 1, 2, 3 \text{ for } s, p, d \text{ and } f\text{-orbits}$$

which shows that an atom in the  $s$ -state (rather) has no magnetic moment, i.e. the first  $s$ -state say of hydrogen, does not correspond to an electron revolving in a circular orbit, but to a state inexpressible in ordinary mechanical terms; the magnetic moment being zero.

Similarly the mechanical interpretation put on the other quantum numbers has to be changed, and the meaning of some of them are still a bit mysterious.

Owing to the uncertainty in the meaning of the quantum numbers, I have attempted to present Hund's interpretation of spectra in terms of quantum numbers alone, dispensing with the mechanical analogy as much as possible (it is often impossible to do so). The main innovation consists in the introduction of a new atomic chart illustrating the

---

(<sup>1</sup>) It is not yet clear how this magnetism arises. The idea of spinning introduced by Goudsmit and Uhlenbeck is merely symbolic. An attempt of Einstein to explain the existence of the electron from considerations of the theory of relativity has not yet borne fruit. (Einstein: Berl. Sitzungsberichte 1925). See also a discussion in « Nature », Vol. 116, p. 316.

electronic composition of atoms. It ought to be mentioned that the chart has been evolved out of the original conceptions of Bohr and Mainsmith-Stoner. It gives in one diagram a graphical representation of the origin of X-ray spectra, the periodic classification of elements, and origin of optical spectra. No new principles have been evolved; but principles already discovered have been represented in a new way.

### *On the electronic Composition of Atoms.*

### CHART I.

|                                                                                                                                                              | Transitional group I | Transitional group II | Base cations         | Transitional group III |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|------------------------|
| 1 H<br>2 He                                                                                                                                                  | 2                    |                       |                      |                        |
| 3 Li<br>4 Be<br>5 B<br>6 C<br>7 N<br>8 O<br>9 F<br>10 Ne                                                                                                     | L <sub>1</sub><br>2  | L <sub>2</sub><br>6   |                      |                        |
| 11 Na<br>12 Mg<br>13 Al<br>14 Si<br>15 P<br>16 S<br>17 Cl<br>18 Ar                                                                                           | M <sub>1</sub><br>2  | M <sub>2</sub><br>6   | M <sub>3</sub><br>10 |                        |
| 19 K<br>20 Ca<br>21 Sc<br>22 Ti<br>23 V<br>24 Cr<br>25 Mn<br>26 Fe<br>27 Co<br>28 Ni<br>29 Cu<br>30 Zn<br>31 Ga<br>32 Ge<br>33 As<br>34 Se<br>35 Br<br>36 Kr |                      | N <sub>1</sub><br>2   | N <sub>2</sub><br>6  | N <sub>3</sub><br>10   |
| 37 Rb<br>38 Sr<br>39 Y<br>40 Zr<br>41 Nb<br>42 Mo<br>43 Tc<br>44 Ru<br>45 Rh<br>46 Pd<br>47 Ag<br>48 Cd<br>49 In<br>50 Sn<br>51 Sb<br>52 Te<br>53 I<br>54 Xe |                      |                       | O <sub>1</sub><br>2  | O <sub>2</sub><br>6    |
| 55 Cs<br>56 Ba<br>57 La<br>58 Ce<br>59 Pr<br>60 Nd<br>61 Pm<br>62 Sm<br>63 Eu<br>64 Gd<br>65 Tb<br>66 Dy<br>67 Ho<br>68 Er<br>69 Tm<br>70 Yb<br>71 Lu        |                      |                       |                      | O <sub>3</sub><br>10   |
| 72 Hf<br>73 Ta<br>74 W<br>75 Re<br>76 Os<br>77 Ir<br>78 Pt<br>79 Au<br>80 Hg<br>81 Tl<br>82 Pb<br>83 Bi<br>84 Po<br>85 At<br>86 Rn                           |                      |                       | P <sub>1</sub><br>2  | P <sub>2</sub><br>6    |
| 87 Fr<br>88 Ra<br>89 Ac<br>90 Th<br>91 Pa<br>92 U<br>93 Np<br>94 Pu<br>95 Am<br>96 Cm<br>97 Bk<br>98 Cf<br>99 Es<br>100 Fm<br>101 Md<br>102 No<br>103 Lr     |                      |                       |                      | P <sub>3</sub><br>10   |
|                                                                                                                                                              |                      |                       |                      | Q <sub>1</sub><br>2    |
|                                                                                                                                                              |                      |                       |                      | Q <sub>2</sub><br>6    |

*Explanation of the Chart.* — For an understanding of the chart, let us consider how the element with the atomic number  $N$  is built up. We have in the centre a nucleus with the positive charge  $N$ . We have to bring up  $N$  electrons

about it one by one. These electrons take their position in different levels possessing definite quantummechanical characteristics. These levels are graphically shown in chart 1). They are first differentiated according to their total quantum number  $n$ . The innermost level  $K$ , has  $n = 1$ , (mechanically, it roughly signifies that if an electron is in the  $K$ -orbit, it will have the energy  $= -K \frac{(z-1)^2}{1^2}$ ). The  $K$ -level is single.

For the next level,  $n = 2$ , and they are denoted by  $L$ . X-ray absorption experiments however show that the  $L$ -level is apparently triple i.e. consists of three sublevels. These were designated by  $L_{11}$ ,  $L_{21}$ ,  $L_{22}$  (here instead of  $L_{21}$  we write  $L_2$ ;  $L_{21}$ ,  $L_{22}$  are combined under  $L_2$ ).

For the next level,  $n = 3$ , and they are denoted by  $M$ .  $M$  is apparently quintuple, and the sublevels are denoted by  $M_{11}$ ,  $M_{21}$ ,  $M_{22}$ ,  $M_{32}$ ,  $M_{33}$  (denoted by  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$  in the chart).

We have now to explain the subscripts. They were introduced to explain the observed combinations and a perfect analogy which was discovered by Pauli between the X-ray levels, and the optical levels of the valency electron in alkali-spectrum say in the spectrum of Na. As this analogy is of far-reaching importance, we shall dwell upon it more in detail. The optical terms of Na with their  $n$ ,  $k$ ,  $j$ -values are shown in diagram 1.

In the spectrum of Na, the fundamental level is a doublet  $S$ -term, for which  $k = 1$ ,  $j = 1$ ,  $n = 1$  according to the Sommerfeld-Landé notation. We can also designate the term according to the new notation introduced by Saunders and Russell. Then this would be written as  $1^2 S_1$  (first term of the doublet  $S$ -series, with  $j = 1$ ). This term is followed by its Rydberg sequence for which  $n$  varies from 2, 3,.... They are shown in diagram 1), in the Saunders-Russell notation.

The next family is the doublet  $p$ -series, for which  $k = 2$ , and each term is double. This fact is expressed by intro-

Bohr Russell  
Saunders

# Optical Terms of Na.

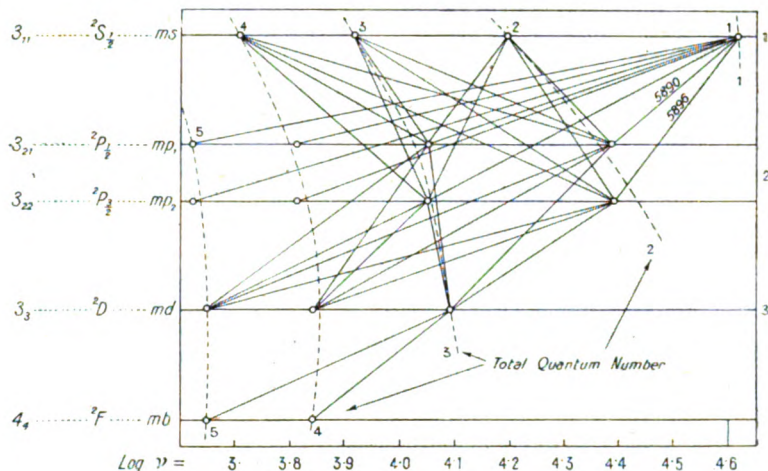


Diagram 1.

ducing a new quantum number  $j$ , and giving it the values 1 and 2 for the two terms respectively. The chief quantum number  $n$  begins with 2.

Then follows the doublet  $d$ -series, having  $k = 3$ ,  $j = 2, 3$  and  $n$  beginning with 3.

We therefore see that in the spectrum of Na, we can thus differentiate amongst the different groups of terms according to their chief quantum numbers.

1)  $n = 1$ ; there is only one term  $1\ ^2S_1$  ... analogous to  $K_1$  in the chart 1).

2)  $n = 2$ ; there are three terms

$$2\ ^2S_1, \quad 3\ \widetilde{^2P_1}, \quad \widetilde{^2P_2}$$

Corresponding to  $L_1, L_2$  in chart 1).

3)  $n = 3$ ; there are five terms

$$3\ ^2S_1, \quad 3\ \widetilde{^2P_1}, \quad \widetilde{^2P_2}, \quad 3\ \widetilde{^2D_2}, \quad \widetilde{3\ ^2D_3}$$

corresponding to  $M_1, M_2, M_3$  in chart 1).

The analogy is complete not only as regards  $n$ -values, but also as regards the  $k$  and  $j$  values;  $r$  is of course always  $= 2$ . This perfect correspondence of the quantum-mechanical values for the two diagrams is derived from the observed combinations, and the particular  $k$ ,  $j$ -values were assigned to the different levels to explain the combinations. We can say that the atomic chart 1) is simply the diagram 1) written in a slightly different form, and with slightly different meaning for each level.

The difference in the significance of the corresponding levels, say  $L_2$ , and  ${}^2P$  is easily grasped. The optical levels of Na correspond to the position of the outermost electron when this is excited. The various  $K$ ,  $L$ ,  $M$ -levels in the chart indicate the quantum mechanical characteristics of any constituent electron, inner or outer, as they are brought up to build up the atom. The analogy suggests a periodicity, or reoccurrence of levels with the same quantum characteristics and this recurrence is at the basis of the quantum explanation of the periodic classification of elements, and periodicity in the structure of spectra. The periodicity is apparent from chart 1). Thus

1)  $K_1, L_1, M_1 \dots\dots\dots$  i.e. all levels lying along the first diagonal with the same subscript ,1, impart to the electrons contained in them, the same quantum characteristics as are possessed by the  ${}^2S_1$ -term of alkalis. They differ only in the  $n$ -values. The electrons lying in such levels may for the sake of brevity be called  $s$ -electrons.

2)  $L_2, M_2, N_2 \dots\dots\dots$  i.e. all levels lying along the second diagonal with the subscript ,2, impart to the electrons contained in them the same quantum characteristics as are possessed by the  $P$ -terms of alkalis. The  $n$ -values begin from 2 (for  $L_2$ ). The electrons lying in such levels may be called  $p$ -electrons.

Similarly electrons under  $M$  or  $X$  may be called  $d$ -electrons.

Let us now make the very important assumption—in fact an assumption which includes the whole significance of

the present paper—that whatever the charge on the atomic nucleus may be, *the levels shown in chart 1) are always potentially present*. We have to make the further assumption that the levels can contain a maximum number of electrons, which is definite for each level. These numbers were first correctly given by Stoner, and explained by Pauli (13) on the basis of his famous principle of exclusion (Paulische Verbot). These numbers are 2 for an *s*-level (*K*, *L* . . . .), 6 for a *p*-level (*L*, *M* . . . .), 10 for, a *d*-level (*M*, *N* . . . .) as indicated in the chart 1).

There are many points in the above sketch which will appear quite mysterious at the first reading. But without trying to lift up the mystery at this point, we shall follow the chart to its logical consequence. A glance at the chart shows that it affords a satisfactory explanation of the grouping of elements with periodic repetitions of chemical and physical properties, if we suppose *that these properties depend entirely upon the constitution of the outermost shells*. The closed groups are chemically inert, e.g. He, Ne, or A . . . . In Li, Na, K, Rb and Cs . . . . there is only one *s*-electron outside of the closed groups, and hence they possess identical chemical properties. We shall return to this point later on. Let us now see how the spectra of elements can be explained from the atomic chart.

For this, we have to follow the assertion made previously « *whatever the charge on the atomic nucleus may be, the levels shown in chart 1) are always potentially present* » to its logical consequence. This leads us to the following rules for

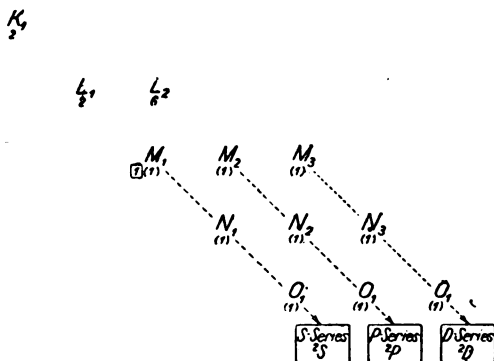
*The Deduction of the Nature of the Spectrum from the Atomic Chart.* — Write out the *K*, *L* . . . levels as in the atomic chart and below each write out the full number of electrons. Stop when the number of electrons is equal to the atomic number. Then take the last electron, and make it run through the higher unfilled levels. We get all the optical terms.

As the simplest case we take Na. We have the structure diagram shown below.

Sodium contain 11 electrons. Of these 2 fill up the  $K$ -level and 8 the  $L$ -levels completely. The remaining electron is

normally at  $M_1$  . . . . the normal level is  ${}^2S_1$ . The next transitions are shown by the symbol (1). We get successively the  ${}^2P$ ,  ${}^3D$ -terms. All terms arising from a diagonal displacement from the successive numbers of a Rydberg sequence. This is indicated in the structure diagram. If we take any other alkali element, say Li, K, Rb or Cs, we find the same story repeated.

STRUCTURE DIAGRAM OF Na.



**Rules of Transition.** — We know that the  $s$ -terms can combine with  $p$ -terms only, and cannot generally combine with another  $s$ -term or a  $d$ -term. To come from a  $s$ -term to a  $p$ -term, we must displace the electron (horizontally or vertically both being regarded equal; but not diagonally) an odd number of times. To come from an  $s$ -term to another  $s$ -term or  $d$ -term, the number of displacements required is even. So we may formulate a general principle:—*Only such transitions of the electron are possible which involve an odd number of displacements. An even number of displacements is forbidden.*

We shall see that this rule is of universal application.

**The Hydrogen Spectrum.** — The hydrogen spectrum being the simplest, it would have been rather disconcerting if its spectrum did not correspond to the fundamental doublet type as it will be according to the rule given above. Landé

was the first to show that the optical levels of hydrogen correspond in every respect to the levels of the alkali spectra and this fact was later elucidated by Goudsmit and Uhlenbeck, and Sommerfeld and Unsöld (15). There are therefore one set of *s*-terms, a double set of *p*-terms, a double set of *d*-terms. For practical purposes, the first two double set of *p*-terms need be considered because the other differences are rather too small. The fine structure of hydrogen lines is therefore not due to relativity-effect, but arises from the same cause as in the alkalis.

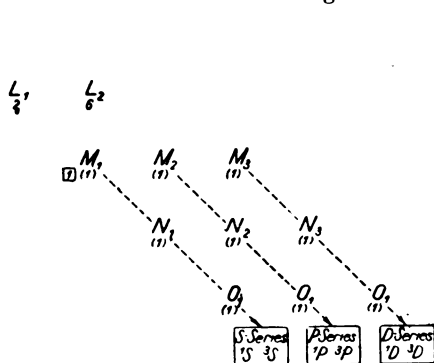
*Spectra of Two Valence Elements.* – Under the heading, we include the spectra of He, Be, Mg, Zn, Cd, Ca, Sr, Ba. But for the sake of convenience, we shall begin with the spectrum of Mg. Let us write out the structure diagram.

We see that after the K and L-levels have been completed, there are two electrons at  $M_1$ . The normal orbit of Mg arises when both electrons are at  $M_1$ , the higher terms arise when one is kept permanently at  $M_1$ , the other is allowed to run through the higher levels.

Let us now write out the term-levels of Mg. We are reproducing actually the term-scheme of Hg from «Handbuch der Physik», Band 23, (Quanten). The two term schemes are essentially the same, only in Hg, the *P*, and *D*-separations are much larger, and hence the scheme is shown to greater advantage (Diagram 2).

They consist of a set of singlet terms and triplet terms. The singlet terms consist of a sequence of *s*-terms, beginn-

STRUCTURE DIAGRAM OF Mg.





ing with the chief quantum number 1; a set of  $P$ -terms beginning with  $n = 2$ ; a set of  $D$ -terms beginning with  $n = 3$ .

The triplet terms consist of a sequence of  $s$ -terms beginning with  $n = 2$ ; a set of  $P$ -terms beginning with  $n = 2$ , etc.

The first  $S$ -term of the singlet system is the normal term.

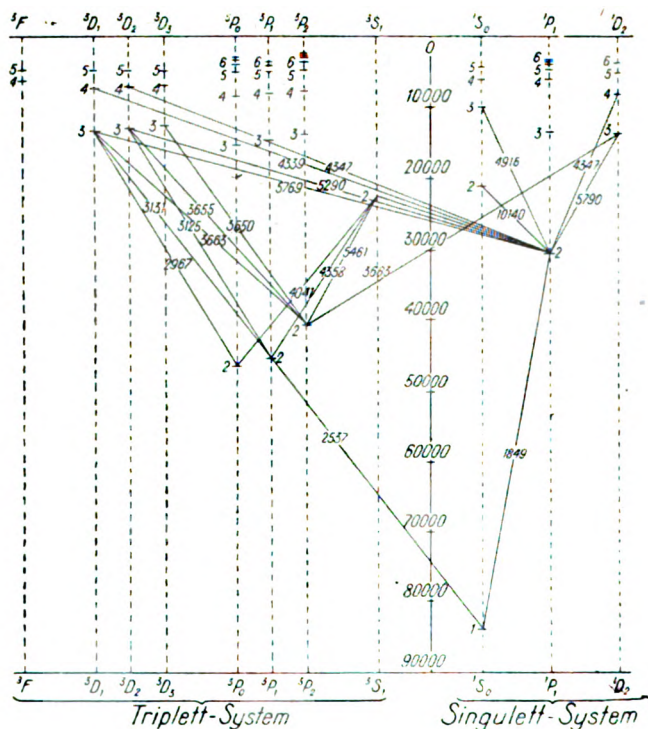


Diagram 2.

Looking at the structure diagram, we can assign the following origin for the different groups of terms:

- $M_1 M_1$  (both electrons at  $M$ ) gives  $1S_0$  (first term of  $s$ -sequence);
- $M N$  (one fixed electron at  $M$ , running electron at  $N$ )  
 $2^1S_0$ ,  $2^3S_1$ ;
- $M X_1$  (two fixed electrons at  $M$ , running electron at  $X$ )  $x^1S_0$ ,  $x^3S_1$ .

For the  $P$ -terms:

$M_1 M_2$  (one electron fixed at  $M_1$ , running electron at  $M_2$ ) gives  $2^1P$ ,  $2^3P$ -terms.

Similarly the  $D$ -set is obtained when the running electron is allowed to run through the  $X_3$  levels. They are symbolically shown in the structure diagram.

The question now arises: how are we to explain the origin of terms? Why in the normal position, *we get only the singlet  $S$ -terms, and why is the triplet term missing?*

The answer was first given by Pauli and further elucidated and generalised by Russell and Saunders, and Heisenberg. Let us suppose that the electrons in the atom have the characteristics of a doublet term. Thus  $M_1 M_1$  denotes that both electrons have the characteristics of doublet  $S$ -terms, i.e.  $2S_1$ .  $M_1 M_3$  denotes that the first electron has the characteristics of a doublet  $S$ -term, the second of a doublet  $D$ -term (the subscription 1 stands for  $S$ -term, 2 stands for  $P$ -term, 3 for  $D$ -term, etc....). The resultant term is obtained when the quantum numbers of each constituent terms are added, vectorially.

*Rules for Addition of Quantum Numbers.* – These rules for the vectorial addition of quantum numbers are a bit perplexing. We have already remarked that according to Landé and Sommerfeld, each optical term can be represented by  $n^j_{kr}$ , where  $n$  = total quantum number,  $r$  = multiplicity quantum number,  $k$  = azimuthal quantum number,  $j$  = inner quantum number.

Now instead of using Landé's values of  $r$ ,  $k$ ,  $j$  for the different system, we use Sommerfeld's values, which we denote by  $i_r$ ,  $i_k$ ,  $i_j$

$$\text{Now } i_r = 0, \quad \frac{1}{2}, \quad \frac{2}{2}, \quad \frac{3}{2} \quad \dots$$

for singlets, doublets, triplets, quartets etc., respectively.

$r$  = usual Landé multiplicity quantum number

$$i_k = 0, 1, 2, 3$$

for  $s, p, d, f$ -term,  $i_k = k - 1$

$i_j$  = the vector sum of  $i_r$  and  $i_k$ , and the  $i_j$ -values for the different multiplet systems are shown in the Table 1.

TABLE 1. — Showing values of  $i_r, i_k, i_j$ .

| ODD MULTIPLETS       |   |                   |                             |                             |   |   | EVEN MULTIPLETS |                             |                            |               |               |                |                      |
|----------------------|---|-------------------|-----------------------------|-----------------------------|---|---|-----------------|-----------------------------|----------------------------|---------------|---------------|----------------|----------------------|
| $i_j \backslash i_k$ | 0 | 1                 | 2                           | 3                           | 4 | 5 | $\frac{1}{2}$   | $\frac{3}{2}$               | $\frac{5}{2}$              | $\frac{7}{2}$ | $\frac{9}{2}$ | $\frac{11}{2}$ | $i_j \backslash i_k$ |
| $s = 0$              | 0 | Singlet $i_r = 0$ |                             |                             |   |   | $\frac{1}{2}$   | Doublet $i_r = \frac{1}{2}$ |                            |               |               |                | $s = 0$              |
| $p = 1$              |   | 1                 |                             |                             |   |   | $\frac{1}{2}$   | $\frac{3}{2}$               |                            |               |               |                | $p = 1$              |
| $d = 2$              |   |                   | 2                           |                             |   |   | $\frac{3}{2}$   | $\frac{5}{2}$               |                            |               |               |                | $d = 2$              |
| $f = 3$              |   |                   |                             | 3                           |   |   |                 | $\frac{5}{2}$               | $\frac{7}{2}$              |               |               |                | $f = 3$              |
| $s = 0$              |   | 1                 | Triplet $i_r = \frac{2}{2}$ |                             |   |   | $\frac{3}{2}$   | Quartet $i_r = \frac{3}{2}$ |                            |               |               |                | $s = 0$              |
| $p = 1$              | 0 | 1                 | 2                           |                             |   |   | $\frac{1}{2}$   | $\frac{3}{2}$               | $\frac{5}{2}$              |               |               |                | $p = 1$              |
| $d = 2$              |   | 1                 | 2                           | 3                           |   |   | $\frac{1}{2}$   | $\frac{3}{2}$               | $\frac{5}{2}$              | $\frac{7}{2}$ |               |                | $d = 2$              |
| $f = 3$              |   |                   | 2                           | 3                           | 4 |   | $\frac{3}{2}$   | $\frac{5}{2}$               | $\frac{7}{2}$              | $\frac{9}{2}$ |               |                | $f = 3$              |
| $s = 0$              |   |                   | 2                           | Quintet $i_r = \frac{4}{2}$ |   |   |                 | $\frac{5}{2}$               | Sextet $i_r = \frac{5}{2}$ |               |               |                | $s = 0$              |
| $p = 1$              |   | 1                 | 2                           | 3                           |   |   | $\frac{3}{2}$   | $\frac{5}{2}$               | $\frac{7}{2}$              |               |               |                | $p = 1$              |
| $d = 2$              | 0 | 1                 | 2                           | 3                           | 4 |   | $\frac{1}{2}$   | $\frac{3}{2}$               | $\frac{5}{2}$              | $\frac{7}{2}$ | $\frac{9}{2}$ |                | $d = 2$              |
| $f = 3$              |   | 1                 | 2                           | 3                           | 4 | 5 | $\frac{1}{2}$   | $\frac{3}{2}$               | $\frac{5}{2}$              | $\frac{7}{2}$ | $\frac{9}{2}$ | $\frac{11}{2}$ | $f = 3$              |

Taking the case of two valence electrons, if electron (1) gives a terms  $(n^{r_{kj}})_1$ , electron (2) gives a term  $(n^{r_{kj}})_2 \dots$  the resultant term is  $N^{R_{KJ}}$

$$\begin{aligned} \text{where } i_R &= \text{vector sum of } (i_r)_1 \ (i_r)_2 \\ i_K &= \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad (i_k)_1 \ (i_k)_2 \end{aligned}$$

The rule for addition of  $i_j$  is more complicated and will be taken later.

Thus taking  $M_1 \ N_1$ -state, we have

$$\text{for } M_1, \ i_r = \frac{1}{1}, \ i_k = 0$$

$$N_1, \ i_r = \frac{1}{2}, \ i_k = 0$$

$$i_R = \left| \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right| = 0 \quad \text{and} \quad \frac{2}{2}$$

$$i_K = |0 + 0| = 0$$

The resultant terms are

$$(1) \quad i_R = 0, \ i_K = 0, \ \text{i. e. } {}^1S_0$$

$$(2) \quad i_R = \frac{2}{2}, \ i_K = 0, \ \text{i. e. } {}^3S_1$$

Taking  $M_1 \ N_2$  state, we have

$$\begin{aligned} \text{for } M_1, \ i_r = \frac{1}{2}, \ i_k = 0 & \left\{ \begin{array}{l} i_R = 0, \ \text{or } \frac{2}{2} \\ i_K = 1 \end{array} \right. \\ N_2, \ i_r = \frac{1}{2}, \ i_k = \frac{1}{2} & \left\{ \begin{array}{l} i_R = 0, \ \text{or } \frac{2}{2} \\ i_K = 1 \end{array} \right. \end{aligned}$$

The resultant terms are  ${}^1P$  and  ${}^3P$ .

Now we see that the origin of all the higher terms in Mg except in the normal state where instead of two terms  ${}^1S_0, {}^3S_1$ , only  ${}^1S_0$  appears,  ${}^3S_1$  is definitely absent. In  $M_1 \ M_1$ , both the electrons are in absolutely equivalent orbits. Hence there must be some law of exclusion forbidding the appearance of certain terms in equivalent orbits.

*Rules for j-summation* – To understand this phenomena, i.e. non-appearance of the term when equivalent orbits are synthesised we take the rule for  $j$ -summation.

Now  $j$  denotes the total quantum number, and we know from Zeeman effect data that we have to introduce a magnetic quantum number  $m$ , which is the quantum-projection of  $j$  on an axis fixed in space

Hence

$$m = \pm (j, j-1, j-2 \dots) \text{ up to } 0, \text{ or } \pm 1$$

$$i_m = \pm (i_j, i_{j-1} \dots)$$

Thus for  ${}^2S_1$ -term,  $i_j = \frac{1}{2}$ ,  $i_m = \pm \frac{1}{2}$ .

The two  ${}^2S_{\frac{1}{2}}$ -electrons (or their orbits) may be so oriented that their  $i_m$ -values =  $\frac{1}{2}$  or  $-\frac{1}{2}$ . According to Pauli, if they are in the same level *the magnetic quantum number of no two electrons should be the same*. Thus

$$\text{if for electron (1) } i_m = +\frac{1}{2}$$

$$\text{for electron (2) } i_m = -\frac{1}{2}$$

and resultant  $i_M = 0$ .

Thus the shell will possess no resultant magnetic moment. This explains why in equivalent orbits there should be a normal  ${}^1S_0$ -term only and no  ${}^3S_1$ -term.

But when one electron is fixed in a  ${}^2S_1$ -orbit the second shifts to a higher  ${}^2S_1$  ( $n = 2$ ), we have

$$(i_m)_1 = \frac{1}{2} \dots - \frac{1}{2}$$

$$(i_m)_2 = \frac{1}{2} \dots - \frac{1}{2}$$

$$i_M = 1 \quad 0 \quad -1$$

The last combination corresponds to a  ${}^3S_1$ -term. Pauli's Principle of Exclusion also explains why there should be no more than six electrons to fill up completely the  $L_2$ -shell (shells in which all electrons have doublet  $P$ -characteristics). For here the full number of magnetic quantum numbers is six, viz.

$$\left. \begin{array}{l} \text{for } {}^2P_{\frac{1}{2}}, \quad i_m = \frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} \\ {}^2P_{\frac{3}{2}}, \quad i_m = \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} -\frac{3}{2} \end{array} \right\}$$

If we take the  $L_2$ -level, the maximum number of electrons is the number corresponding to all the possible different values of  $i_m$  viz. 6. Hence 6-electrons are required to fill up any  $P$ -level completely. When this occurs, as in Ne, the resultant  $i_r = 0$ ,  $i_k = 0$ ,  $i_m = 0$ , hence it gives an  ${}^1S_0$ -term, the atom is absolutely neutral.

A similar consideration applied to the  $d$ -level shows that the maximum number of electrons required to fill up this levels is 10, for an  $f$ -level it is 14.

*The Periodic Classification.* — The periodic classification is now easily explained. Let us take the two groups of elements and consider the constitution of external levels lying beyond closed groups.

| Outer shell |        |        |                | Outer shell |        |        |                |
|-------------|--------|--------|----------------|-------------|--------|--------|----------------|
| 3. Li       | $2K_1$ | $L_1$  | $s^1$          | 11. Na      | $2K_1$ | $8L$   | $M_1 s^1$      |
| 4. Be       | "      | $2L_1$ | $s^2$          | 12. Jg      | .....  | $2M_1$ | $s^2$          |
| 5. B        | "      | $2L_1$ | $L_2 s^2 p^1$  | 13. Al      | .....  | $2M_1$ | $M_2 s^2 p^1$  |
| 6. C        | "      | $2L_1$ | $2L_2 s^2 p^2$ | 14. Si      | .....  | $2M_1$ | $2M_2 s^2 p^2$ |
| 7. N        | "      | "      | $3L_2 s^2 p^3$ | 15. P       | .....  | $3M_2$ | $s^2 p^3$      |
| 8. O        | ....   | "      | $4L_2 s^2 p^4$ | 16. Se      | .....  | $4M_2$ | $s^2 p^4$      |
| 9. Fl       | ....   | "      | $5L_2 s^2 p^5$ | 17. Cl      | .....  | $5M_2$ | $s^2 p^5$      |
| 10. Ne      | ....   | "      | $6L_2 s^2 p^6$ | 18. A       | .....  | $6M_2$ | $s^2 p^6$      |

The outer constitution is essential for chemical constitution. Both Li and Na contain only one  $s$ -electron, hence

they are monovalent. Be and Mg each contain 2  $s$ -electrons, they are divalent. B and Al each contain 3 electrons, two  $s$ -electrons and one  $p$ -electron. There is no great energy difference between  $s$ - and  $p$ -electrons and all three can contribute to chemical valency (more in detail later). Similar considerations apply to the other remaining elements.

The optical spectra of corresponding elements are essentially similar. The spectra of one valence and two valence elements have been already considered. From B to Ne or from Al to A, the outer shell consists of 2  $s$ -electrons and 1, 2, . . . up to 6  $p$ -electrons. The normal optical levels are given by vectorial addition of the quantum characteristics of all these electrons. The 2  $s$ -electrons, forming a closed shell contribute nothing. The terms arising out of the synthesis of the orbits of varying number of  $p$ -electrons are shown in Table 2. They are calculated (16) by applying Pauli's principle that in equivalent orbits, no two electrons will have the same  $i_m$ -value. The calculation of terms is extremely complicated and has not been reproduced.

TABLE 2.

| Number of<br>p-Electrons |               |                   |                   |
|--------------------------|---------------|-------------------|-------------------|
| 1                        | $^2P_{1,2}$   |                   |                   |
| 2                        | $^3P_{0,1,2}$ | $^1\bar{D}_2$     | $^1\bar{S}_0$     |
| 3                        | $^4S_2$       | $^2\bar{D}_{2,3}$ | $^2\bar{P}_{1,2}$ |
| 4                        | $^3P_{0,1,2}$ | $^1\bar{D}_2$     | $^1\bar{S}_0$     |
| 5                        | $^2P_{1,2}$   |                   |                   |
| 6                        | $^1S_0$       |                   |                   |

*Dashed and Undashed Terms.* — Some explanatory remarks may be made here regarding the dashing of terms. The rule is that if a number of terms arise from a particular combination of electron, they must have all the same combinatory properties, provided the selection rule for the inner

quantum number  $j$  is verified. Supposing now that from a particular combination say  $p^2$  above,  $S$ ,  $P$ , and  $D$  terms arise, they must have all the same combinatory powers, and cannot combine amongst themselves. But if they are all denoted as merely  $S_1 P_1 D_1$  then according to the usual convention, the  $P$  can combine with  $S$  or  $D$ -terms. To express that this is not possible, we provide  $S$  and  $D$  with a bar (dashing). Thus  $P$  and  $\bar{D}$  have the same combinatory powers, and cannot combine amongst themselves, except under exceptional circumstances. We can express the same fact by dashing  $P$ , and keeping  $S$  and  $D$  undashed. It is purely a matter of convention in which we have to be guided by our previous knowledge of the spectrum of the element.

The next elements are

|        |      |       |         | Outermost<br>shell |                               |
|--------|------|-------|---------|--------------------|-------------------------------|
| 19. K  | $2K$ | $.8L$ | $.6M_1$ | $N_1: N_1..$       | $s^1$ alkali-monovalent       |
| 20. Ca | $2K$ | $.8L$ | $.6M_1$ | $.2N_1: 2N_1..$    | $s^2$ alkaline-divalent earth |

The constitution of the outermost level of K, and Ca are exactly similar to those of Na and Mg respectively. The chemical properties are therefore similar. But a new feature is now present. We have now an  $M_3$ -level next to the  $M_2$ -level horizontally and lying diagonally opposite  $N_1$ . Such a feature was not present in the elements treated before, and this causes some difference in the chemical and spectroscopic properties of Na and K on the one hand, and of Mg and Ca on the other hand. Neither Na and K are perfectly analogous to each other, nor Mg and Ca are perfectly analogous to each other in their chemical or in their spectroscopic properties.

*The Energy-values of Electron in different levels.* — The matter can be easily grasped from a consideration of the amount of energy which is required in order to take off an electron from a certain level to infinity. This is known from X-ray analysis. Let  $\nu_x$  be the characteristic frequency



in any level divided by  $R$  (Rydberg constant) we have generally

$$\begin{array}{c}
 \nu_{K_1} \\
 \nu_{L_1} > \nu_{L_2} \\
 \nu_{M_1} > \nu_{M_2} - M_1 \\
 \nu_{N_1} - \nu_{N_2} - \nu_{N_3} - \nu_{N_4} \\
 \nu_{O_1} - \nu_{O_2} - \nu_{O_3} \\
 \nu_{P_1} - \nu_{P_2}
 \end{array}$$

When we consider the energy-values of the term-pairs like  $M_3$  and  $N_1$ , which lie diagonally opposite each other in chart 1), we find a certain indeterminateness. In the curves given by Siegbahn, for the heavier elements  $\nu_{N_1}$  is always  $< \nu_{M_1}$ , but for elements of lower atomic number, the curves for  $\nu_{N_1}$  and  $\nu_{M_1}$  cross each other. Hence for elements for which the  $M$ -level just begins to be filled up, the probability for the capture of the electron in  $M_3$  and  $N_1$  is of the same order of magnitude and is much larger than the probability for the capture of the electron in  $N_2$ .

This feature determines the whole spectroscopic and chemical properties of elements coming after Ca for Sc(21), the structure is

$$\begin{array}{c}
 21. \text{ Sc } 2K_1 8L 2M_1 . 6M_2 : M_3 . 2N_1 / \\
 : 2M_3 . N_1 \backslash
 \end{array}$$

Thus Sc following Ca presents absolutely no similarity in structure to Al following Mg. The two alternative structures  $M_3 . 2N_1$ ,  $2M_3 . N_1$  are both obtained, and both are almost equally probably. Thus in Sc, we get an element with entirely new properties.

The same remark applied to elements following Sc. For the maximum electron capacity of  $M_3$  is ten, and fresh electrons always pass to  $M_3$ . We thus get the following

group of elements (Transitional group I) with entirely new constitution and new properties.

## ELECTRONIC COMPOSITION OF TRANSITIONAL GROUP I.

| Atomic No. | Element | Composition       | Optical terms                                | Remarks |
|------------|---------|-------------------|----------------------------------------------|---------|
| 21.        | Sc..... | $M_3 \cdot 2N_1$  | ${}^2D$                                      |         |
|            |         | $2M_3 \cdot N_1$  | $4\bar{F}, {}^2\bar{F}$                      |         |
| 22.        | Ti..... | $2M_3 \cdot 2N_1$ | ${}^3F, {}^3P$                               |         |
|            |         | $3M_3 \cdot N_1$  | ${}^5F$ etc.                                 |         |
| 23.        | V.....  | $3M_3 \cdot 2N_1$ | ${}^4F, {}^4P$                               |         |
|            |         | $4M_3 \cdot N_1$  | ${}^6D, {}^4D$                               |         |
| 24.        | Cr..... | $4M_3 \cdot 2N_1$ |                                              |         |
|            |         | $4M_3 \cdot N_1$  |                                              |         |
| 25.        | Mn..... | $5M_3 \cdot 2N_1$ |                                              |         |
|            |         | $6M_3 \cdot N_1$  | ${}^6S, {}^6D, {}^4D$ etc.                   |         |
| 26.        | Fe..... | $6M_3 \cdot 2N_1$ |                                              |         |
|            |         | $7M_3 \cdot N_1$  | ${}^5D, {}^3\bar{F}$                         |         |
| 27.        | Co..... | $7M_3 \cdot 2N_1$ |                                              |         |
|            |         | $8M_3 \cdot N_1$  | ${}^4F, {}^4F$                               |         |
| 28.        | Ni..... | $8M_3 \cdot 2N_1$ |                                              |         |
|            |         | $9M_3 \cdot N_1$  | ${}^3D, {}^1D, {}^3\bar{F}, {}^3\bar{P}$ ... |         |

The optical terms can be easily calculated with the aid of a table giving the optical synthesis of terms of varying number of electrons in *d*-orbits.

This is shown in the following table:

TABLE 3.

| Number <i>d</i> -of electrons | Terms.                                                                     |
|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| 1.....                        | ${}^2D$                                                                    |
| 2.....                        | ${}^3F, {}^3P, {}^1\bar{G}, {}^1\bar{D}, {}^1\bar{S}_0$                    |
| 3.....                        | ${}^4F, {}^4P, {}^2H, {}^2\bar{G}, {}^2F, {}^2\bar{D}, {}^2\bar{D}, {}^2P$ |
| 4.....                        | ${}^5D, {}^3\bar{H}, {}^3G, {}^3\bar{F}, {}^3D, {}^3\bar{P}$               |
| 5.....                        | ${}^6S, {}^4G, {}^4D, {}^4\bar{F}, {}^4\bar{P}$                            |
| 6.....                        | ${}^5D, {}^3\bar{H}, {}^3G, {}^3\bar{F}, {}^3D, {}^3\bar{P}$               |
| 7.....                        | ${}^4F, {}^4P, {}^2H, {}^2G, {}^2F, {}^2\bar{D}, {}^2\bar{D}$              |
| 8.....                        | ${}^3F, {}^3P, {}^1\bar{G}, {}^1\bar{D}, {}^1\bar{S}_0$                    |
| 9.....                        | ${}^2D$                                                                    |
| 10.....                       | ${}^1S_0$                                                                  |

The next element Cu is very interesting, for chemically it behaves both as monovalent, and also as a divalent atom. This is fully confirmed by the behaviour of its spectrum. The normal terms are, as we shall see presently due to the two following configurations

$$\begin{array}{lll} 29. \text{ Cu} & \dots\dots\dots 10M_3 N_1 & d^{10} s^1 \\ & & 9M_3 2N_1 \quad d^9 s^2 \end{array}$$

In the next elements, the  $N_2$ -level is being filled up. Thus we have

|        |                                    |           |                   |    |
|--------|------------------------------------|-----------|-------------------|----|
| 30. Zn | $\dots\dots\dots 10M_3 \cdot 2N_1$ | $s^2$     | Similar to        | Mg |
| 31. Ga | $\dots\dots\dots 2N_1 \cdot N_2$   | $s^2 p^1$ | $\dots\dots\dots$ | Al |
| 32. Ge | $\dots\dots\dots 2N_1 \cdot 2N_2$  | $s^2 p^2$ | $\dots\dots\dots$ | Si |
| 33. As | $\dots\dots\dots 3N_2$             | $s^2 p^3$ | $\dots\dots\dots$ | P  |
| 34. Se | $\dots\dots\dots 4N_2$             | $s^2 p^4$ | $\dots\dots\dots$ | S  |
| 35. Br | $\dots\dots\dots 5N_2$             | $s^2 p^5$ | $\dots\dots\dots$ | Cl |
| 36. Kr | $\dots\dots\dots 6N_2$             | $s^2 p^6$ | $\dots\dots\dots$ | A  |

In 37 and 38 we have again the alkali and the alkaline earth:

$$\begin{array}{lll} 37. \text{ Rb} & \dots\dots\dots 6N_2 O_1 & s^1 \\ 38. \text{ Sr} & \dots\dots\dots 6N_2 \cdot 2O_1 & s^2 \end{array}$$

Now there is again an  $N_3$ -level with larger negative energy value than  $O_1$ , hence in element 39, the electron goes by preference to  $N_3$ . We thus get the formation of the next transitional group.

#### TRANSITIONAL GROUP II. (13)

|         |                                                   |                   |                                  |
|---------|---------------------------------------------------|-------------------|----------------------------------|
| 39. Y   | $\dots\dots\dots 2N_3 O_1$                        | $N_3 \cdot 2O_1$  | $d^2 s_1, d s^2$                 |
| 40. Zr  | $\dots\dots\dots 3N_3 \cdot O_1$                  | $2N_3 \cdot 2O_1$ | $d^3 s_1, d^2 s^2$               |
| 41. Nb  | $\dots\dots\dots 4N_3 O_1$                        | $3N_3 \cdot 2O_1$ | $d^4 s^1, d^3 s^2$               |
| 42. Mo  | $\dots\dots\dots 5M_3 \cdot O_1$                  | $4N_3 \cdot 2O_1$ | $d^5 s^1, d^4 s^2$               |
| 43. Ma. |                                                   |                   |                                  |
| 44. Ru  | $\dots\dots\dots 8N_3, 7N_3 O_1, 6M_3 \cdot 2O_1$ |                   | $d^8, d^7 s^1, d^6 s^2$          |
| 45. Rh  | $\dots\dots\dots 8M_3 O_1$                        |                   | $d^9, d^8 s^1, d^7 s^2$          |
| 46. Pd  | $\dots\dots\dots 10N_3, 9N_3 O_1, 8N_3 3O_1$      |                   | $\dots d^{10}, d^9 s^1, d^8 s^2$ |

From 47 to 54, we have now another regular group formed. We have

|              |                              |           |
|--------------|------------------------------|-----------|
| 47. Ag ..... | $10N_3 \cdot O_1$ .....      | $s^1$     |
| 48. Cd ..... | $10N_3 \cdot 2O_1$ .....     | $s^2$     |
| 49. In.....  | $10N_3 \cdot 2O_1 \cdot O_2$ | $s^2 p^1$ |
| 50. Sn ..... | $2O_2$                       | $s^2 p^2$ |
| 51. Sb ..... | $3O_2$                       | $s^2 p^3$ |
| 52. Te ..... | $4O_2$                       | $s^2 p^4$ |
| 53. I.....   | $5O_2$                       | $s^2 p^5$ |
| 54. Xe ..... | $6O_2$                       | $s^2 p^6$ |

55 and 56 again give us an alkali and alkaline earth. Thus

|              |                         |       |
|--------------|-------------------------|-------|
| 55. Cs.....  | $6O_2 \cdot P_1$ .....  | $s^1$ |
| 56. Ba ..... | $6O_2 \cdot 2P_1$ ..... | $s^2$ |

With the next element, a new feature reveals itself. We find from the table of energy values for different levels that  $N_4$  has larger negative energy value than  $O_3$ . Hence in the next elements, the  $N_4$ -level will be filled up. This requires 14 electrons and we have accordingly a group of 14 elements from 57 La to 70 Yb with entirely new properties viz. the rare-earths. The composition of their outer shells is yet unknown, as their spectra have not yet been fully investigated.

In the formation of the next group of elements, the electrons fill the level  $O$  and thus form the transitional group III. The electronic structure of the outer levels will be similar to those of the other transitional groups or may differ from them in non-essential points.

The outer shell of Hf has the same electronic structure as Ti and Zr.

This was first pointed out by Bohr, whereas according to the older view element 72 was regarded as a rare earth and trivalent. As is well known Hevesy and Coster acting under the guidance of Bohr, discovered Hf in association with Zirconium minerals.

After the levels  $N_4$  and  $O_3$  are filled, the next electrons

will continue to fill  $P_1$ ,  $P_2$  we thus get the following regular group ending in an inert gas.

|             |       |               |       |            |       |           |
|-------------|-------|---------------|-------|------------|-------|-----------|
| 79. Au      | ..... | $14N_4.10O_3$ | ..... | $P_1$      | ..... | $s^1$     |
| 80. Hg      | ..... |               |       | $2P_1$     | ..... | $s^2$     |
| 81. Th      | ..... |               |       | $2P_1.P_2$ | ..... | $s^2 p^1$ |
| 82. Pb      | ..... |               |       | $2P_2$     | ..... | $s^2 p^2$ |
| 83. Bi      | ..... |               |       | $3P_2$     | ..... | $s^2 p^3$ |
| 84.         |       |               |       |            |       |           |
| 85.         |       |               |       |            |       |           |
| 86. Rad Em. |       |               |       |            |       |           |

In the next elements,  $Q$  is being filled up. We get.

|            |       |        |                 |
|------------|-------|--------|-----------------|
| 87. Eka Cs | ..... | $Q_1$  | Alkaline.       |
| 88. Ra     | ..... | $2Q_1$ | Alkaline Earth. |

Elements 98 ... 102 will form Rare earth II.

|           |       |                         |
|-----------|-------|-------------------------|
| 102...112 | ..... | Transitional group IV.  |
| 112...118 | ..... |                         |
|           |       | 118 being a rare earth. |

But as is well-known, our knowledge at present ends with 92 (Ur).

The structure diagram thus probably affords the most satisfactory explanation of the origin of periodic properties of Atoms. It explains not only the general features, but also even the minute details.

*Summary of the Periodic Classification.* – Chart 1) thus graphically visualizes the formation of different groups in which the elements can be subdivided according to the structure of their outer shells, on which the chemical properties are assumed to depend. We have

a) H and He which quite stand apart. Spectroscopically they form the same group as the elements in which

an *s*-level is being filled up, namely the short group of two consisting of an alkali and an alkaline earth. These are

1. 19 K    and    20 Ca
2. 37 Rb    ...    38 Sr
3. 55 Cs    ...    56 Ba
4. 87                    88 Ra

But owing to the very high ionisation potential, He is inert. Hydrogen quite stands apart. The spectra of corresponding elements are perfectly analogous.

In these short groups, the *s*-levels are being filled up.

b) Regular groups, 5 in all, consisting of

1. 3 Li    to    10 Ne
2. 11 Na    ..    18 A
3. 29 Cu    ..    36 Kr
4. 47 Ag    ..    54 Xe
5. 79 Au    ..    86 Nt

Here the *s* and *p*-levels lying in the same horizontal line (with the same value of total quantum number) is being filled up. The valency varies from 1 to 7 and then falls to zero.

It might be thought that in B and Al, since the *s*-level is completely filled up, the *p*-electron would be the only one which can be easily detached off. But it is found that in these elements, and probably in the higher elements of these groups, the *s*-electron can easily pass to the *p*-stage i.e. we have lines corresponding to the transition (taking Al):

$$2M_1 \cdot M_2 \rightarrow M_1 \cdot 2M_2$$

$$(M_1 \rightarrow M_2)$$

$$\text{Again } M_1 \cdot 2M_2 \rightarrow 3M_2.$$

Hence all the three electrons can contribute to valency. Similar inner transitions have been observed in C, and are probably true of all elements up to the combination ( $2X_1 \ 5X_2$ ).

c) Transitional groups- three in number consisting of

1. 21 Sc to 28 Ni
2. 39 Y to 46 Pd
3. 71 Lu to 78 Pt

and a fractional group 89 Ac - 92 Ur and other undiscovered elements.

In these groups, the  $d$ -level is being filled up, the general composition of outer levels is  $d^x s^2$ ,  $d^{x+1} s^1$ ,  $x$  varying from 1 to 8.

d) The Rare earths group consisting of 14 elements, 57 La to 70 Yb, in which the  $N_4$ , or the  $f$ -level is being filled up. The outer composition is still optically unknown. The composition may be  $f^x d^y$ ,  $s^{1,2}$  where  $x + y$  vary from 1 to 14, and  $f$  refers to  $N_4$ ,  $d$  refers to  $O_3$ .

### *General Treatment of the Spectra of Elements.*

#### *Two valence Elements.*

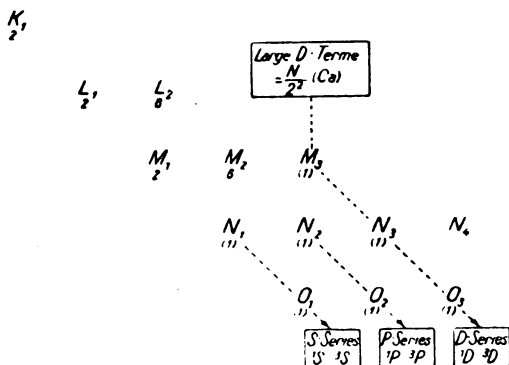
We have previously remarked that when we compare the structure diagrams of Mg and Ca, a difference is at once observed. We shall treat this phenomena more in detail. In Mg, the electron runs as:

$$\begin{array}{c} \text{from} \quad M_1 \longrightarrow M_2 \longrightarrow M_3 \\ \quad \quad \quad {}^1S_0 \quad [{}^1P, {}^3P] \quad [{}^1D, {}^3D] \\ \quad \quad \quad \quad \downarrow \\ \quad \quad \quad \quad N_1 \\ \quad \quad \quad {}^2S_0, {}^2S_1. \end{array}$$

${}^2P_1$  is approximately  $\frac{R}{2^2}$  the first  ${}^1D = \frac{R}{3^2}$ . But let us take (vedi pag. 379).

In Ca, there is an empty  $M_3$ -level, lying diagonally opposite  $N$ , and hence equal in energy value to  $N$ . Actually the first  $D$ -term is found to be approximately  $R/2^2$ . These large  $D$ -levels form the characteristic feature of the spectra

## STRUCTURE DIAGRAM OF Ca.



of Ca and also of Sr and Ba, while Cd and Hg are perfectly analogous to Mg. These levels are really metastable compared to the normal levels. According to Bohr's enumeration, the total quantum number corresponding to this *D*-term viz. 3, is less than even that of the first *s*-term viz. 4.

*Anomalous Terms (19).* — The influence of these metastable levels is clearly seen in the «anomalous terms» obtained in the spectra of Ca, Sr and Ba. They were first thoroughly investigated by Saunders and Russell. To obtain them, we have to keep the fixed electron at  $M_3$  (for Ca), and allow the running electron to pass through the higher levels. The terms expected and observed are shown in Table 4.

There are anomalous terms in the spectra of Mg, Zn and Hg, but they are quite of a different nature. They are obtained when the fixed electron is kept at  $M_2$ , and the running electron runs through the higher levels.

*Rydberg sequence in Anomalous Terms - Negative Terms* — Even in anomalous terms, we get Rydberg sequence, when we collect terms obtained by displacing the electron diagonally. For example take the  $M_3X_3$ -combination in Ca, and compare the values of the successive *p*-terms arising



TABLE 4.

| State            | Present notation      | Russell & Saunders' notation. | Term values |      |         |       |           |       |
|------------------|-----------------------|-------------------------------|-------------|------|---------|-------|-----------|-------|
|                  |                       |                               | Ca.         |      | Sr.     |       | Ba.       |       |
| (a)<br>$M_3 M_3$ | $^3\bar{F}_{4, 3, 2}$ | ...                           | .....       |      | .....   |       | 19077.9   | 432.2 |
|                  |                       |                               |             |      |         |       | 19510.1   | 480.2 |
|                  |                       |                               |             |      |         |       | 19990.3   |       |
|                  | $^3\bar{P}_{2, 1, 0}$ | $p'$                          | 10753.0     | 86.8 | 10250.7 | 247.8 | 18110.5   | 438.8 |
|                  |                       |                               | 10839.8     | 47.3 | 10525.5 | 206.3 | 18549.3   | 271.0 |
| (b)<br>$M_5 N_2$ |                       |                               | 10887.1     |      | 10731.8 |       | 18820.3   |       |
|                  | $^1S_0$               | X                             | 8584.9      |      | 8964.9  |       | 9929.0    |       |
|                  | $^1D_2$               |                               |             |      |         |       |           |       |
|                  | $^1G_4$               |                               |             |      |         |       |           |       |
|                  | $^3F_{4, 3, 2}$       | $f''$                         | 13407.6     | 78.3 | 12006.0 | 329.7 | 18372.6   | 709.5 |
|                  |                       |                               | 13485.9     | 88.0 | 12335.7 | 322.8 | 19082.1   | 882.7 |
|                  |                       |                               | 13573.9     |      | 12658.5 |       | 19964.8   |       |
|                  | $^3D_{5, 2, 1}$       | $d'$                          | 11045.3     | 40.0 | 9365.9  | 177.5 | 17049.8   | 448.3 |
|                  |                       |                               | 11085.3     | 26.7 | 9543.4  | 117.8 | 17498.1   | 339.5 |
|                  |                       |                               | 11112.0     |      | 9661.1  |       | 17837.6   |       |
| (c)<br>$M_5 O_1$ | $^3P_{2, 1, 0}$       | $p''$                         | 9964.3      | 4.8  | 8588.5  | 33.7  | 16073.1   | 252.4 |
|                  |                       |                               | 9969.1      | 1.9  | 8622.2  | 10.8  | 16325.5   | 62.0  |
|                  |                       |                               | 9971.0      |      | 8633.0  |       | 16387.8   |       |
|                  | $^1F_3$               | Y                             | 8767.0      |      | 9836.1  |       | 15213.4   |       |
|                  | $^1D_2$               |                               |             |      |         |       |           |       |
|                  | $^1P_1$               |                               | .....       |      | .....   |       | 13475.2 * |       |
|                  | $^2D_{3, 2, 1}$       |                               | .....       |      | .....   |       | 4526 †    |       |

from this combination with the values of the  $p$ -terms arising from the normal  $D$ -sequence of  $N_1 X_3$  combination. They are shown graphically below:

|                         |                                  |                                  |                                  |                                  |
|-------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| $M_3 M_3$               | $M_3 N_3$                        | $M_3 O_3$                        | $M_3 P_3$                        | $M_3 Q_3$                        |
| $^1\bar{P} \ ^3\bar{P}$ | $2 \ ^1\bar{P}, \ 2 \ ^3\bar{P}$ | $3 \ ^1\bar{P}, \ 3 \ ^3\bar{P}$ | $4 \ ^1\bar{P}, \ 4 \ ^3\bar{P}$ | $5 \ ^1\bar{P}, \ 5 \ ^3\bar{P}$ |
| $N_1 M_3$               | $N_1 N_3$                        | $N_1 O_3$                        | $N_1 P_3$                        | $N_1 Q_3$                        |
| $^1D, \ ^3D$            | $2 \ ^1D, \ 2 \ ^3D$             | $3 \ ^1D, \ 3 \ ^3D$             | $4 \ ^1D, \ 4 \ ^3D$             | $5 \ ^1D, \ 5 \ ^3D$             |

Of the set of terms from  $M_3 X_3$ , we have taken only the  $\bar{P}$ -set. Compare the values of each corresponding pair in each vertical column:

$$\begin{aligned} \text{Now } M_3 Q_3 \rightarrow N_1 Q_3 &= (M_3 \rightarrow N_1) Q_3, \\ &= (M_3 \rightarrow N_1) \text{ of Ca}^+, Q_3 \text{ being far off, is} \\ &= {}^2D - {}^2S \text{ of Ca}^+ \quad \text{neglected} \\ &= -13711 \end{aligned}$$

i. e. the higher  $P$ -terms will be less than the corresponding  $P$ -terms by 13711. The actual values of the sequence are shown below:

|                           | 1 ${}^3\bar{P}$ . | 2 ${}^3\bar{P}$ . | 3 ${}^3\bar{P}$ . | 4 ${}^3\bar{P}$ . | 5 ${}^3\bar{P}$ . |
|---------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|                           | 10840             | 767               | — 4983            | — 8313            | — 10063           |
| ${}^3D - ({}^2S - {}^2D)$ | 15306             | — 2097            | — 7090            | — 9359            | — 10649           |
| ${}^3D - ({}^1S - {}^2D)$ | 7106              |                   |                   |                   |                   |

Thus the higher terms of a Rydberg sequence arising from a metastable fixed level become negative, as was first shown by Saunders and Russell.

*Ionised Elements with two Valence Electrons.* — The anomalous terms become more prominent as we pass on from Ca to Ba. This is because the unbalanced electrical field of the Barium nucleus is larger than that of the Ca-nucleus.

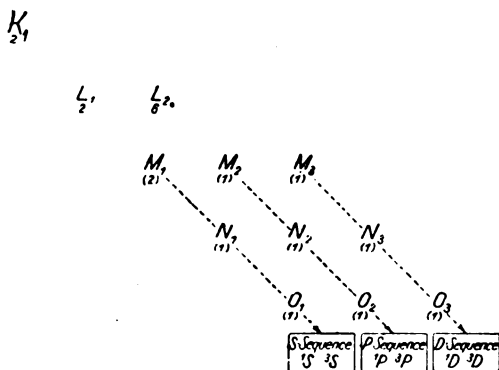
When we take the elements  $\text{Sc}^+$ ,  $\text{Y}^+$ , and  $\text{L}^+$  which have got the same number of electrons as Ca, Sr and Ba respectively, we find actually that the  $d$ -level is much more stable than the  $s$ -level e.g. in  $\text{Sc}^+$ , the  $M_3$ -level is much more stable than the  $N_1$ -level. So in the spectrum of  $\text{Sc}^+$ , terms obtained with the fixed electron at  $M_3$  are much larger than that the terms obtained with the fixed electron at  $N_1$  — in other words, though  $\text{Sc}^+$  has a structure similar to that of Ca, the spectrum is just reversed, — the anomalous terms become normal, and the normal terms become anomalous. Thus the displacement rule of Sommerfeld and Kossel is not strictly true or holds only in a qualified sense.

### Spectra of Elements of Group III.

B, Al, Ga In and Th.

Taking Al, we find that the structure diagram is:

STRUCTURE DIAGRAM OF Al.



The term values and their origin are shown below.

| Combina-<br>tion           | Terms                                                     | Term-values                                   | Remarks                                                                                                                                                                                                                                         |
|----------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $b_0) M^2$                 | $^2P_{1,2} =$<br>and<br>sequence                          | 48168.87)<br>280.88)<br>15316 )<br>331 ) etc. | Normal terms                                                                                                                                                                                                                                    |
| $c_1) M_3$                 | $^2D_{2,3} =$                                             | 15845.5 )<br>844.2 ) etc.                     | $b_0^2P - c_1^2D$ roughly follows the irregular doublet law, because the total quantum number is the same.                                                                                                                                      |
| $a_1) N_1$                 | $^2S_1 =$                                                 | 22933.3 )<br>10592.6 )                        | $b_0^2P - a_1^2S_1$ does not follow the irregular doublet law. Total quantum number different.                                                                                                                                                  |
| $\alpha_1) M_1 \cdot 2M_2$ | $4\bar{P}$<br>$^2\bar{P}_{1,2}$<br>$^2D_{2,3}$<br>$^2S_1$ | ?<br>— 8361 )<br>— 8249 )<br>?<br>?           | Combination $P\bar{P}$ corresponding to the inner transition $2M_1M_2 - M_1 \cdot 2M_2$ has been discovered by Millikan and Bowen in case of Al, and by Kiehlu in case of $Si^+$ . So this transition is possible in all three valence spectra. |

The spectra of three-valence elements including B, Al, Ga, In, Th are comparatively simple. If we compare the spectra of Al,  $\text{Si}^+$ ,  $\text{P}^{++}$ , etc... which all ought to be similar, we find that the  $^2P - ^2D$  lines follow the irregular doublet law roughly,  $^2P - ^2S$  lines not at all (Table 5). The inner transition  $2M_1. M_2 \rightarrow M_1. 2M_2$  is very interesting. Here also the total quantum number remains unchanged, and the irregular doublet law is better followed than in the case of the  $^2P - ^2D$  lines, Table 6), taken from a paper by Bowen and Millikan illustrates the point.

TABLE 5.

|               | Al               | Si <sup>+</sup>  | P <sup>++</sup>   | S <sup>+++</sup>  | Cl <sup>+</sup> 4 |
|---------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $^2P - ^2D$   | 32325<br>(46731) | 79056<br>(37265) | 116321<br>(34868) | 151189<br>(33200) | 184390            |
| $^2P_1 - ^2S$ | 25348<br>(40147) | 65495            |                   |                   |                   |

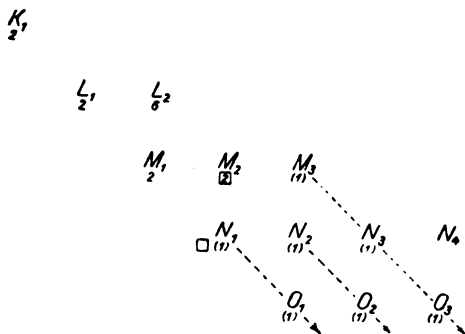
TABLE 6.

| $2M_1 - M_2$<br>$\downarrow$<br>$M_1. 2M_2$ | Al               | Si <sup>+</sup>  | P <sup>++</sup>   | S <sup>+++</sup>  | Cl <sup>+</sup> 4 |
|---------------------------------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $^3P - ^3\bar{P}$                           | 56615<br>(27202) | 83717<br>(25134) | 108850<br>(24441) | 133292<br>(24111) | 157403            |
| $^3P - ^2D$                                 |                  | 55305            |                   |                   |                   |
| $^2P - ^2S$                                 |                  | 63613            |                   |                   |                   |
| $^3P - ^4\bar{P}$                           |                  |                  |                   |                   |                   |

Literature - MILLIKAN & BOWEN, P. R, vol. 26, p. 160. P. K. KICHLU. I. O. S. A. vol. 14, p. 455.

### Group IV - Four Valence Elements.

#### STRUCTURE DIAGRAM OF Si.



The expected terms and their values and combinations are shown below.

#### THE SPECTRUM OF Si.

| $b_0) {}^2M_2$<br>$a_1 M_2 N_1$ |                 | ${}^3P_0$<br>64275 | ${}^3P_1$<br>64198 | ${}^3P_2$ (6076)<br>64051 | ${}^1D_2$ (9095)<br>57975 | ${}^1S_0$<br>48880 |
|---------------------------------|-----------------|--------------------|--------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------|
| 24592...                        | ${}^3\bar{P}_0$ | —                  | (8)<br>39606       | —                         | —                         | —                  |
| 24515...                        | ${}^3\bar{P}_1$ | (7)<br>39760       | (7)<br>39683       | (9)<br>39537              | (5)<br>33461              | (5)<br>24366       |
| 24320...                        | ${}^3P_2$       | —                  | (9)<br>39878       | (10)<br>39732             | —                         | —                  |
| 23823...                        | ${}^1\bar{P}_1$ | 40991              | 40914              | 40768                     | (10)<br>34693             | (9)<br>25598       |

| $c_1) M_2 M_3$ |               |       |       |       |         |         |
|----------------|---------------|-------|-------|-------|---------|---------|
|                | $^3\bar{F}_2$ |       | ?     | ?     | ?       |         |
|                | $\bar{F}_3$   |       | ?     | ?     | ?       |         |
|                | $\bar{F}_4$   |       |       |       |         |         |
| 18999...       | $^3D_1$       | 45276 | 45199 | 45052 | (35957) | (26862) |
| 18982...       | $D_2$         |       | 45216 | 45069 | (35974) |         |
| 18954...       | $D_3$         |       |       | 45098 |         |         |
| 13672...       | $^3\bar{P}_0$ |       | 50526 |       |         |         |
| 13707...       | $\bar{P}_1$   | 50568 | 50491 | 50344 | (44268) | (35173) |
| 13774...       | $\bar{P}_2$   |       | 50424 | 50277 |         |         |
|                | $^1\bar{F}_3$ |       |       | ?     | ?       |         |
|                | $^1D_2$       |       | ?     | ?     | ?       |         |
|                | $^1\bar{P}_1$ | ?     | ?     | ?     | (41053) |         |

| $\alpha_1) M_1 3M_2$ |               |  |  |  |  |  |
|----------------------|---------------|--|--|--|--|--|
|                      | $^5S_2$       |  |  |  |  |  |
|                      | $^3S_1$       |  |  |  |  |  |
|                      | $^3\bar{P}_0$ |  |  |  |  |  |
|                      | $\bar{P}_1$   |  |  |  |  |  |
|                      | $\bar{P}_2$   |  |  |  |  |  |
|                      | $^1P_1$       |  |  |  |  |  |
|                      | $^3D_1$       |  |  |  |  |  |
|                      | $D_2$         |  |  |  |  |  |
|                      | $D_3$         |  |  |  |  |  |
|                      | $^1D_2$       |  |  |  |  |  |

Still Unknown

As regards the spectrum of C, it is not yet completely done. The spectra of Ge, Sn and Pb are exactly alike that

of Si, only the intercombinations are stronger, in conformity with the general rule. The inner transition groups

$$\begin{aligned} 2M_1 2M_2 &\rightarrow M_1 3M_2 \\ M_1 &\rightarrow M_2 \end{aligned}$$

obey the irregular doublet law, as pointed out by Bowen and Millikan in the case of C, N<sup>+</sup>, O<sup>++</sup>, Fl<sup>+++</sup> (Table 7).

TABLE 7.

|                   | $b_0^3P - \alpha_1^3S$ | $b_0^3P - \alpha_1^3\bar{P}$ | $b_0^3P - \alpha_1^3D$ |
|-------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|
| C                 |                        | 75211                        | 64046                  |
|                   |                        | 33875                        | 28060                  |
| N <sup>+</sup>    | 154996                 | 109087                       | 92106                  |
|                   | 41785                  | 32987                        | 27612                  |
| O <sup>++</sup>   | 196781                 | 142075                       | 119719                 |
|                   | 40918                  | 32551                        | 27514                  |
| Fl <sup>+++</sup> | 237699                 | 174627                       | 147234                 |

In the case of Pb, owing to its large atomic weight, the  $\Delta\nu_{P_1-P_1}$  of Pb<sup>+</sup> is abnormally large about 19010. Hence only terms proceeding from  $^2P_1$  of Pb<sup>+</sup> are developed completely. For details, see Sur, « Phil. Mag. », Vol. 2, p. 633.

#### *Elements of Group IV.*

C, Si, Ge, Sn, Pb.

In elements of this group, the normal electron configuration is  $2X$  i. e. there are two electrons with  $p$ -characteristics. They will give us resultant terms

$$\begin{array}{ccc} {}^3D & {}^3P & {}^3S \\ {}^1D & {}^1P & {}^1S \end{array}$$

$$\begin{aligned} \text{for } (i_k)_1 = 1, \quad (i_k)_2 = 1 \quad I_k = 2, 1, 0 \\ (i_r)_1 = \frac{1}{2}, \quad (i_r)_2 = \frac{1}{2} \quad I_r = 0, \frac{2}{2} \end{aligned}$$

but of these terms, a few are forbidden by Pauli's exclusion principle, as long as electrons are both in *M*-positions. It is found that the admissible terms are  ${}^3P_{0,1,2}$ ,  ${}^1\bar{D}_2$ ,  ${}^1\bar{S}_0$ . The *D* and *S*-terms must be barred because they have the same combinatory properties as the *P*'s.

Literature - MACLENNAN, P. R. S. (Canada), vol. 20 (1926), for Ge, C, Si, Sn, Pb; N. K. Sur, Zs. f. Physik, Bd. 41, p. 791, for Sn; for Si, Fowler, Phil. Trans., 225, p. 1. For Pb, Grotrian, Zs. f. Physik Bd. 34, p. 374; Sur, Phil. Mag. vol. 2, p. 633. BOWEN and MILLIKAN, P. R. 29, p. 240.

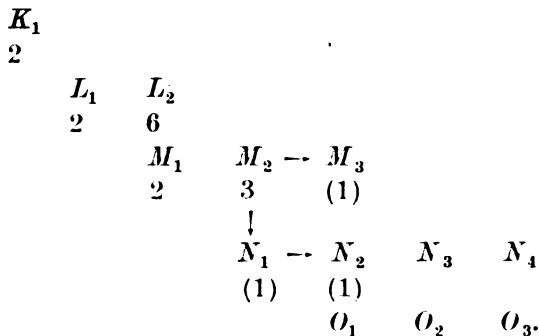
### Elements of Group V.

N, P, As, Sb, Bi.

According to Hund's theory all these elements have 3*P*-electrons in the normal state.

The typical structure diagram is given by that of Phosphorus:

STRUCTURE DIAGRAM OF P.





| Combination |            |                                       |
|-------------|------------|---------------------------------------|
| (a)         | $3M_2$     | $^4S_2 \ ^2D_{2,3} \ ^2\bar{P}_{1,2}$ |
| (b)         | $2M_2 N_1$ | $^4P, \ ^2P \ ^2\bar{S} \ ^2P$        |
| (c)         | $2M_2 N_3$ |                                       |
| (d)         | $2M_2 N_2$ |                                       |

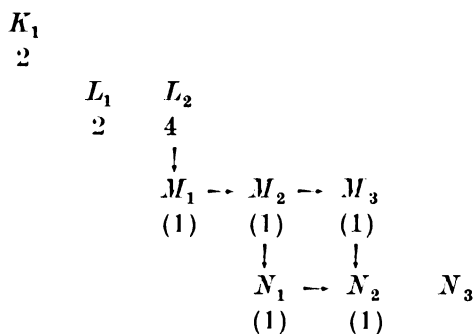
The spectra of none of elements have yet been completely cleared up, but the spectrum of  $O^+$  will have similar constitution, and this has been analysed partially by A. Fowler. R. H. Fowler and Hartree have shown that A. Fowler's analysis is completely in accord with Hund's theory. Recently Bowen and Millikan have identified the fundamental  $^4S_2$ -level of  $O^+$ , and another two fundamental levels, but it is difficult to say if this is  $^2P$  or  $^2D$ .

### *Elements of Group VI.*

O, S, Se, Te, Po.

These elements have 4-*P*-electrons in the outer shell, and to get a picture of the spectrum, we can take the structure diagram of O.

#### STRUCTURE DIAGRAM OF O.





P. K. Kichlu, and Bruin. The combinations in the case of Fl are shown in Table 8, intercombination have not yet been traced.

TABLE 8.

| $4L_2 M_1$        | $4\bar{P}_1$<br>(160) | $4\bar{P}_2$<br>(274·5) | $4\bar{P}_3$  | $2\bar{P}_1$<br>(325) | $2\bar{P}_2$     | $2D_2$ | $2D_3$ | $2S_1$ |                   |
|-------------------|-----------------------|-------------------------|---------------|-----------------------|------------------|--------|--------|--------|-------------------|
| $5L_2 \ 2P_1$     |                       |                         |               | 104654                | 104331           | 123928 | (†)    |        | Fundamental terms |
| $409 \ 2P_2$      |                       |                         |               | 105063                | 104736           |        | 123518 |        |                   |
| $4L_1 M_2$        |                       |                         |               |                       |                  |        |        |        |                   |
| $4\bar{D}_1$      | (20)<br>14468         | (3)<br>14712            |               |                       |                  |        |        |        |                   |
| $83 \ \bar{D}_2$  | (18)<br>14552         | (18)<br>14628           | (1)<br>14903  |                       |                  |        |        |        |                   |
| $177 \ \bar{D}_3$ |                       | (30)<br>14484           | (20)<br>14758 |                       |                  |        |        |        |                   |
| $144 \ \bar{D}_4$ |                       |                         | (40)<br>14582 |                       |                  |        |        |        |                   |
| $4P_1$            | (13302)               | (12)<br>13462           |               |                       |                  |        |        |        |                   |
| $102 \ P_2$       | (5)<br>13201          | (5)<br>13360            | (18)<br>13634 |                       |                  |        |        |        |                   |
| $212 \ P_3$       |                       | (5)<br>12238            | (20)<br>13512 |                       |                  |        |        |        |                   |
| $4S_2$            | (23)<br>15588         | (28)<br>15748           | (30)<br>16022 |                       |                  |        |        |        |                   |
| $2D_2$            | 14782                 | 14942                   | 15217         |                       |                  |        |        |        |                   |
| $D_3$             |                       |                         |               |                       |                  |        |        |        |                   |
| $2P_1$            | 15192                 | 15032                   |               | (5)<br>14025          | (4)<br>14351     |        |        |        |                   |
| $145 \ P_2$       |                       |                         |               | (15)<br>13881         | (50)<br>14206    |        |        |        |                   |
| $2S_1$            |                       |                         |               | (3)<br>15581          | (1)<br>15727 (†) |        |        |        |                   |



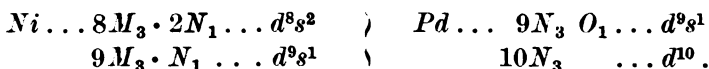
## EXPECTED TERMS AND COMBINATIONS OF THE SPECTRUM OF NEON.

| $5L_2M_1$<br>$P^5S^1$      | $^3P_0$<br>39111 | $^3P_1$<br>39470  | $^3P_2$<br>39888 | $^1P_1$<br>38041  | Remarks         |
|----------------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|-----------------|
| $b_0) 6L_2^1S_0$<br>173970 | —                | (743·5)<br>134500 | —                | (735·7)<br>135929 | Normal<br>state |
| $b_1) 5L_2M_1$             | —                | —                 | —                | —                 |                 |
| $^3D_1$<br>(23808)         | (6)<br>15303     | (12)<br>15662     | (15)<br>16080    | (9)<br>14233      |                 |
| $^3D_2$<br>(23614)         | —                | (8)<br>15798      | (12)<br>16220    | (10)<br>14427     |                 |
| $^3D_3$<br>(24272)         | —                | —                 | (20)<br>15615    | —                 |                 |
| $^3\bar{P}_0$<br>(23012)   | —                | (10)<br>16458     | —                | (7)<br>15029      |                 |
| $\bar{P}_1$<br>(22891)     | (12)<br>16220    | (10)<br>16579     | (20)<br>16997    | (15)<br>15150     |                 |
| $\bar{P}_2$<br>(23071)     | —                | (8)<br>16399      | (8)<br>16817     | (9)<br>14970      |                 |
| $^3S_1$<br>(25672)         | (8)<br>13439     | (10)<br>13798     | (10)<br>14216    | (8)<br>12369      |                 |
| $^1D_2$<br>(24105)         | —                | (15)<br>15364     | (10)<br>15782    | (10)<br>13935     |                 |
| $^1\bar{P}_1$<br>(23157)   | (15)<br>15954    | (6)<br>16313      | (12)<br>16730    | (2)<br>14883      |                 |
| $^1S_0$<br>20959           | —                | (50)<br>18511     | —                | (50)<br>17082     |                 |

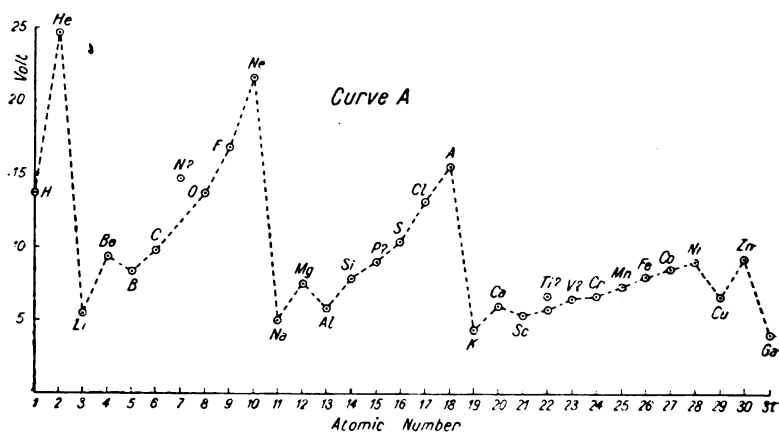
strong. Some of the sequences follow the Rydberg law only if 782 be added to them. They are the terms arising from the  $^2P_2$  state of  $Ne^+$ .



For example, let us compare the structure of Ni and Pd



*Ionisation Potential of Elements.* – Curve A) shows graphically the ionisation potential of elements from H to Ga. It will be seen that there are well-marked periods of 2, 6, and 10. Whenever a shell is completed the ionisation potential reaches a maximum value. For incomplete groups, the ionisation potential gradually increases with the number of electrons in the group, e.g. compare the part of the curve from Al to A, or from Sc to Ni.



*Why the two apparently distinct sub-levels  $L_{21}$ ,  $L_{22}$  have been combined in one level.*

In the atomic diagram of Stoner and Mainsmith, the  $L_2$  level was split up into two sublevels  $L_{21}$ ,  $L_{22}$  containing 2 and 4 electrons respectively. Similarly the  $M_3$ -level was split up into  $M_{32}$ ,  $M_{33}$ , containing 4 and 6 electrons respectively. This splitting is found un-necessary. No use has been made of it in the calculation of optical terms. If such a splitting existed, either the  $M_{32}$  or  $M_{33}$  level should first

be filled up before the electron goes to the other sublevel. In this case, the part of the ionisation potential curve, from Al to A, or Sc to Ni, would not be continuous but would show a maximum at Si, and Cr corresponding to the filling up of the  $L_{21}$  and  $M_{32}$  levels respectively. Since there is no evidence of such maxima, there is no statical splitting of these levels into two sublevels.

*Characteristic X-Ray Spectra of Elements.* (20) — It is sometimes thought that for the explanation of X-ray spectra of elements, the subdivision of the  $p$  or  $d$ -levels into two distinct sublevels is necessary. But as has been shown by Dr. B. B. Ray and the author, X-ray spectra can be explained on the same principles as optical spectra, e.g. let us take the  $K$ -series of any elements. We take the structure diagram, and suppose that either by electron bombardment or otherwise, one electron has been removed altogether from the  $K$ -level. Then the state is unstable, one electron will now fall from any  $p$ -level ( $L_2, M_2, N_2 \dots$ ) to the  $K$ -level. The process can be written as follows:

$$\begin{aligned} K_1 \cdot 6L_2 &\rightarrow 2K_1 \cdot 5L_2 \\ (L_2 \rightarrow K_1) &\dots \text{ gives us } K\alpha, K\alpha' \\ K_1 \cdot 6M_2 &\rightarrow 2K_1 \cdot 5M_2 \\ (M_2 \rightarrow K_1) &\dots\dots\dots K\beta, K\beta' \end{aligned}$$

Now  $K_1 \cdot 6L_2$  gives us a  ${}^2S_1$  -orbit.  
 $2K_1 \cdot 5L_2$  gives us a  ${}^2P_{1,2}$  -orbit.

( $K_1$  gives  ${}^2S_1$ ,  $6L_2$  gives  ${}^1S_0$ ; the resulting orbit is  ${}^2S_1$ . For the second state  ${}^2K_1$  gives  ${}^1S_0$ ,  ${}^5L_2$  gives  ${}^2P_{1,2}$  as in the halogens; the resulting orbit is  ${}^2P_{12}$ ).

So when the electron jumps from  $L_2 \rightarrow K_1$ , we get

|           | ${}^2P_1$  | ${}^2P_2$ |
|-----------|------------|-----------|
| ${}^2S_1$ | $K\alpha'$ | $K\alpha$ |
|           | 1          | 2         |



Similarly the origin of the  $L$ -spectra can also be explained. They arise when an electron is removed from any of the  $L$ -levels, and electron jumps from a higher level ( $M$  or  $N$ ) to take its place.

If the above considerations be correct, it is perhaps wrong to say that the origin of X-ray spectra is similar to that of alkalis. The first term, arising from the presence of one electron in  $M$  is of course alkali-like. But the second pair of  $P$ -terms, arising from a defect of one electron from the completed  $L$ -level i. e. from the structure  $2K_1 5L_2$ , is halogenlike. Hence the difference  $\nu_{k_{\alpha'}} - \nu_{k_{\alpha}}$  ought to be compared not to the value of  $\Delta\nu$  between the two  $p$ -terms of alkalis (as is usually done), but to the  $\Delta\nu$ -value of the normal levels of Halogens.

### CONCLUDING REMARKS.

With the systematisation of the data on complicated spectra a fresh crop of new problems suggest themselves to the theoretical physicist for solution (21). The future progress of theoretical physics must depend on the solution of these problems. We shall therefore examine the fundamental assumptions on which the interpretation of complex spectra has been built up. These are:

- 1) The fundamental spectrum (i.e. the spectrum given out by an electron revolving round a single nucleus) must be of a doublet type (one  $s$ -term, two  $p$ -terms, two  $d$ -terms, etc.).
- 2) Mechanical interpretation of different quantum numbers.
- 3) Explanation of Pauli's rule of exclusion.
- 4) Mechanical Explanation of the principle of orbit synthesis.

It is rather remarkable that though the new developments in Quantum Mechanics viz. — Schrödingers' wave mechanics and Heisenberg's matrix mechanics, Dirac's non-

commulative algebra — have made many points in the old quantum mechanics much clearer, they have scarcely been able to give a complete solution to any of the problems above mentioned. Let us take, for example, the first problem. The most satisfactory interpretation of the hydrogen spectrum is that of Schrödinger: following De-Broglie's ideas of the reconciliation between the wave theory, and the corpuscular theory of light, he has deduced an equation for the vibration of the hydrogen atom. It is shown that the hydrogen-atom can vibrate only when the negative energy takes up a number of discreet values made familiar by Bohr's theory. The theory has cleared up the arbitrariness in Bohr's assumption of discreet quantum states, and has further given the quantum numbers correctly, for  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ -orbits, the value of  $i_k = 0, 1, 2, 3$  respectively.

But Schrödinger's theory explained only the singlet spectrum; but we know that the spectrum of hydrogen is a doublet spectrum. The reason for the discrepancy is to be sought in the assumption of the electron as a point-charge only, whereas we know that the electron possesses also a definite amount of magnetic moment equal to  $\pm \frac{eh}{4\pi cm}$ . Pauli (22)

has made an attempt to perfect Schrödinger's theory by taking the magnetic moment into account, but according to the author himself, the attempt has not yet been very successful. The usual equations of motion of the electron are now admitted to be imperfect, but the satisfactory equation is still to be found.

That the solution of the hydrogen spectrum offered by Schrödinger is still to be completed is also clear from the celebrated experiments of Stern and Gerlach on the deflection of atomic rays by a nonhomogenous magnetic field. Recently these experiments have been extended to atomic rays of hydrogen (23) as well, and evidence has been obtained that the hydrogen atom in the fundamental  $^2S_0$ -state possesses the magnetic moment of  $\frac{eh}{4\pi cm}$ . Now according to Schrö-

dinger, for the  $s$ -state,  $i_k = 0$  and the hydrogen atom would be nonmagnetic if magnetism arose from orbital motion alone. The magnetism which is actually observed, therefore, arises not from the orbital motion (as originally supposed) of the electron, for according to Schrödinger's theory, such orbital motion does not exist in the case of the  $s$ -state. It must therefore be traced to the electron itself, as has been assumed by Goudsmit and Uhlenbeck in their hypothesis of the rotating electron. But Schrödinger assumes the electron to be a point charge only <sup>(1)</sup>.

After hydrogen, the problem of the helium spectrum naturally suggests itself for solution. It is a time-honoured problem, and has baffled many attempts at solution. Recently solution on the basis of Schrödinger's theory have been published by Unsöld, Sugiura, and Kellner (24). Kellner has taken the calculations to the fourth place and finds an exact agreement between the theoretical and the experimental value. But this agreement does not exhaust all the points in the helium problem. One has to remember that the old Bohr theory gave the ionisation potential of

(1) The assumption that the magnetic moment in atomic rays of H, Na or Cu, and Ag arise from the rotational motion of the valency electron, and not from their orbital motion clears up one very important objection raised against the theoretical understanding of Stern and Gerlach experiment by Einstein and Ehrenfest (*«Zs. für Physik»*, Bd. II, pag. 31). The atomic rays, as they enter the magnetic field, cannot have their magnetic axis in any definite direction. When they enter the field, the magnetic axis makes a precessional motion about the axis of the external field. This precessional motion gives rise to a radiation and a radiation damping. The time required by the damping factor to stop the precessional motion to rest, and align the magnetic axis of the atom parallel to the magnetic field was calculated by Einstein and Ehrenfest to be of the order of  $10^{-15}$  sec., while the actual time of orientation must be  $\approx 10^{-5}$  sec. But according to what has been said before, the electron, being a small magnet must execute not only a precessional motion, but also a nutational motion about the axis of the outer field. The moment of inertia of the electron being extremely small, the magnetic axis of the electron will soon set itself parallel to the outer field.

hydrogen quite correctly, but it did not solve all the points in the hydrogen problem. In helium we have further to explain the origin of the parhelium and helium series, and the absence of inter combination amongst them. An explanation has been attempted by Heisenberg (25), and by Dirac, but both these authors have treated the electron merely as a point charge, while according to Hund's interpretation the difference in value between  $^1S$  and  $^3S$  is due only to the different orientation of the magnetic axis in the two cases. The  $2^1S_0$ -terms arises with electron (1) at  $K_1$ , electron (2) at  $L_1$ , but with its magnetic axis directed in an antiparallel direction. For the  $2^3S_1$  term, electron (1) is at  $K_1$ , electron (2) at  $L_1$ , but their magnetic axes are now parallel. The difference in value seems to be of magnetic origin and not to electrical origin, as supposed by Heisenberg and Dirac.

Wigner (26) has attempted a general explanation of the origin of different groups of terms in complicated spectra on the basis of Heisenberg's theory, but it is yet too early to pronounce a critical opinion on these works.

#### REFERENCES

1. FOWLER, *Obituary Notice of Sir Norman Lockyer*, « P. R. S. London », Vol. 104 (1).
2. SOMMERFELD, *Atombau und Spektral-linien*, Chap. 8.
3. SOMMERFELD, loc. cit., Chap. 8.
4. CATALAN, « Phil. Trans. » (A), vol. 222.
5. LANDÉ, in *Zeeman - Effekt und Multipletstruktur*, Berlin, 1925.
6. STONER, « Phil. Mag. », Bd. 48, 719.  
PAULI, « Zs. f. Physik », Bd. 31, p. 765.
7. SAUNDERS and RUSSELL, « Astro. Journal », vol. 61, p. 38.
8. HEISENBERG, « Zs. f. Physik », Bd. 32, p. 841.
9. HUND, « Zs. f. Physik », Bd. 33, p. 345; Bd. 34, p. 296.
10. SCHRÖDINGER, *Abhandlungen zur Wellenmechanik*, J. A. Barth, Leipzig, 1927.
11. BORN, HEISENBERG, JORDAN, « Zs. f. Physik », Bd. 35, p. 572.

12. DIRAC, « Proc. R. S. », London, vol. 113, p. 621, and other papers.
13. GOUDSMIT and UHLENBECK, « Physica », 5, p. 266, 1925.
14. MILLIKAN and BOWEN, various papers in the « Physical Review » from 1923, and in the « Proceedings of the National Academy of Science », Washington.
15. SOMMERFELD and UNSÖLD, « Zs. f. Physik », vol. 36, p. 262.
16. LAPORTE, « J. O. S. A. », vol. 13, page 1.
17. LAPORTE, loc. cit.
18. For Y, Zr, Nb, Mo see MEGGERS, « J. O. S. A. », vol. 12, p. 20; Ru and Rh, SOMMER, « Zs. f. Physik », Bd. 37, p. 1; Bd. 45, p. 189; for Pd, J. C. MCLENNAN and H. G. SMITH, « P. R. S. », London, vol. 112, p. 110.
19. P. K. KICHLU and M. N. SAHA, « Phil. Mag. », Bd. 4, 1927, p. 193.
20. M. N. SAHA and B. B. RAY, « Phys. Zeits. », Bd. 28, p. 221.
21. O. W. RICHARDSON, *Presidential Address to the Physical Society of London*, vol. 39.
22. PAULI, « Zs. f. Physik », Bd. 43, p. 601.
23. WREDE, « Zs. f. Physik », Bd. 41, p. 569; PHIPPS and TAYLOR, « Phys. Rev. », Bd. 29, p. 309.
24. UNSÖLD, « Ann. d. Physik », Bd. 82, p. 355; SUGIURA, « Zs. f. Physik » Bd. 44, p. 190; KELLNER, « Zs. f. Physik », Bd. 44, p. 91 and 110.
25. HEISENBERG, « Zs. f. Physik », Bd. 39, p. 499; DIRAC, « Proc. R. S. London », vol. 113.
26. WIGNER, « Zs. f. Physik », Bd. 43, p. 424.

# Atomes lumineux dans un champ magnétique

par

M. P. Zeeman – Amsterdam

Le domaine de la décomposition magnétique des raies spectrales et de l'étude des phénomènes qui l'accompagnent est un terrain dont l'exploitation a été entreprise par la plupart des nations qui s'occupent de science. Depuis longtemps déjà on y a travaillé dans ce pays; je citerai Macaluso, Corbino, Majorana et enfin Augusto Righi à la mémoire duquel je tiens à faire hommage. Comme travailleurs de ces derniers temps je mentionnerai spécialement Fermi, Rasetti, sans oublier les autres.

Des 92 éléments qui ont leur place dans le système périodique, 57 ont été soumis à des forces magnétiques pendant qu'ils rayonnaient et leurs raies spectrales ont été décomposées en leurs constituants. Mais ce n'est que pour un petit nombre que la décomposition magnétique a été étudiée d'une façon qui satisfait aux exigences de la science moderne. Et aux éléments indiqués ci-dessus il faut ajouter ceux qui ont été examinés à l'état d'ionisation simple ou multiple.

Je me propose de vous donner un aperçu des résultats les plus récents qui ont été fournis par l'analyse expérimentale et théorique de la décomposition magnétique.

On peut distinguer deux espèces de décompositions. Certaines raies se décomposent, quand on les observe perpendiculairement aux lignes de force, en trois composantes équidistantes. La composante moyenne vibre parallèlement aux lignes de force, les deux extrêmes perpendiculairement

au champ, que nous supposerons horizontal. A l'aide d'un rhomboèdre de spath d'Islande on peut projeter deux images de la source; l'une est formée par les vibrations horizontales seules, l'autre par les seules vibrations verticales.

Les raies jaunes du mercure, situées à une distance de  $19 \text{ \AA}$  dans le spectre, donnent un bel exemple de la pureté de la polarisation des raies séparées (Planche I, fig. 1).

Dans ce cas, où s'applique la théorie classique et si parfaitement claire de Lorentz, on parle de l'*effet normal*.

D'autres raies montrent dans un champ magnétique des décompositions plus compliquées; elles présentent l'*effet anormal*.

Des exemples de décomposition anormale sont données par les spectres des métaux alcalins. Les deux raies jaunes du sodium sont séparées l'une en 4, l'autre en 6 composantes (fig. 2). A la place des 3 composantes nous obtenons trois groupes de raies, formés chacun de diverses composantes.

Voici encore deux exemples de décomposition anormale. Les raies du calcium 3969 (quadruplet) et 3934 (sextuplet) se décomposent comme les raies jaunes du sodium (fig. 3 et 4). La raie verte 4810 du zinc, bien connue, se décompose en un nonuplet de composantes équidistantes, d'intensités inégales, tandis que la raie 4722 du zinc se sépare en un sextuplet de composantes non équidistantes. Ces deux raies forment avec la raie 4680 un triplet naturel, comme ceux qui sont caractéristiques pour les éléments du 2d groupe du système périodique. La dernière raie 4680 se divise en triplet magnétique, dont la décomposition est toutefois *deux fois* plus grande que la décomposition normale (fig. 5, 6, 7).

Ces belles figures de décomposition ne se montrent que lorsque la source lumineuse se trouve dans un champ magnétique relativement faible. Dans un champ intense, c'est-à-dire dans un champ où le changement magnétique est grand par rapport à la distance des raies du doublet ou du triplet non

perturbé, les phénomènes sont autres. Alors la raie double montre dans l'ensemble un effet normal, comme dans la théorie de Lorentz.

C'est ce qu'on peut démontrer aisément pour le lithium. La raie rouge *Li* 6708, qui correspond à la raie jaune du sodium, est à proprement parler double et se compose de deux raies distantes de  $0,14 \text{ \AA}$ . Pour ce doublet un champ magnétique de l'ordre de 10.000 gauss est déjà un champ intense et l'on obtient donc aisément un triplet normal (fig. 8). Pour obtenir le même effet avec les raies *D*, il faudrait 400.000 gauss. En faisant croître peu à peu l'intensité du champ magnétique on peut observer le passage de l'effet anormal à l'effet normal; cela fut découvert par Paschen et Back.

On connaît plusieurs faits importants relatifs aux raies spectrales disposées en série. Toutes les raies qui appartiennent à une même série présentent la même décomposition et cela pas seulement au point de vue qualitatif, mais, si l'on emploie l'échelle des fréquences, on trouve que les figures de décomposition de toutes ces raies sont identiques. En outre, des raies correspondantes de divers éléments présentent le même type de décomposition et cela encore une fois quantitativement. Le dessin qui représente le quadruplet et le sextuplet magnétique des raies *D* du sodium peut donc également servir, et même quantitativement, pour les raies correspondantes du cuivre, de l'argent, de l'aluminium, du thallium, etc.

Ces règles importantes furent données pour la première fois par Preston; elles furent confirmées plus tard d'une façon précisée par Runge et Paschen.

Nous devons à Runge une règle qui met les décompositions compliquées en rapport avec le triplet normal. Les décompositions anormales sont des multiples rationnels de la décomposition normale. Je reproduis dans le diagramme ci-dessous quelques types de décomposition qui illustrent la règle de Runge; en même temps on y a réuni à gauche les



symboles des termes combinants et à droite le type des séparations. Le triplet normale est représenté par une raie de l'hélium. Les doublets du sodium donnent des décompositions qui peuvent s'exprimer en  $\frac{1}{3}$  de la décomposition normale. Plus loin viennent les raies du système de triplets du mercure, dont la décomposition magnétique s'exprime en  $\frac{1}{2}$  du déplacement normal. Le triplet  $^3(S_1 P_0)$  est séparé deux fois plus que le triplet normal. Les raies  $^3(P_0 D)$  de la figure sont décomposées de telle façon qu'on peut exprimer le changement magnétique par  $\frac{1}{2}$ . Le tableau résume un nombre immense de faits.

Quelle est la signification de ces décompositions complexes ?

Tous ceux qui se sont occupés de la question ont compris dès le début que cette décomposition anormale devait avoir les mêmes bases que la théorie des quanta et l'on savait aussi que le mystère de cette décomposition devait être étroitement lié à celui de multiplets. Mais avant qu'on pût donner un modèle vectoriel rendant approximativement les propriétés de l'atome, il fallut faire encore beaucoup de travail théorique et expérimental. Je rappellerai d'une manière brève et incomplète le développement le plus récent de notre sujet.

Sommerfeld montra comment, en introduisant les nombres de quanta internes, on peut rendre compte des doublets, triplets et multiplets. En 1921 Landé commença son travail important sur la décomposition magnétique, qui faisait suite aux travaux antérieurs de van Lohuizen et Sommerfeld et se trouvait en rapport avec les belles recherches expérimentales de Back; les résultats les plus frappants de ce travail sont la célèbre formule  $g$  de Landé et son modèle vectoriel. Puis vint en 1922 la découverte, faite par Catalan, de la multiplicité supérieure que Sommerfeld rattacha au modèle vectoriel en faisant usage des nombres quantiques internes.

Citons ensuite le schéma de liaison de Russell et Saunders et les travaux de Pauli, Heisenberg et Hund, qui permirent

|               |                                                                                                           |                                        |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
|               | $\begin{array}{c} \text{---} a \text{---} \quad \text{---} a \text{---} \\   \quad   \quad   \end{array}$ |                                        |
| $^1(S_0 P_1)$ |                                                                                                           | $\pm \frac{(0) 1}{1}$                  |
| $^2(S_1 P_1)$ | $\begin{array}{c}   \quad   \quad   \quad   \end{array}$                                                  | $\pm \frac{(2) 4}{3}$                  |
| $^2(S_1 P_2)$ | $\begin{array}{c}   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \end{array}$                                  | $\pm \frac{(1) 3 5}{3}$                |
| $^2(P_1 D_2)$ | $\begin{array}{c}    \quad    \quad    \end{array}$                                                       | $\pm \frac{(1) 11 13}{15}$             |
| $^2(P_2 D_2)$ | $\begin{array}{c}   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \end{array}$                  | $\pm \frac{(4) 8 (12) 16 24}{15}$      |
| $^2(P_2 D_3)$ | $\begin{array}{c}      \quad      \quad      \end{array}$                                                 | $\pm \frac{(1) (3) 15 17 19 21}{15}$   |
| $^3(S_1 P_0)$ | $\begin{array}{c}   \quad   \quad   \end{array}$                                                          | $\pm \frac{(0) 4}{2}$                  |
| $^3(S_1 P_1)$ | $\begin{array}{c}   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \end{array}$                                  | $\pm \frac{(1) 3 4}{2}$                |
| $^3(S_1 P_2)$ | $\begin{array}{c}   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \end{array}$                  | $\pm \frac{(0) (1) 2 3 4}{2}$          |
| $^3(P_0 D_1)$ | $\begin{array}{c}   \quad   \quad   \end{array}$                                                          | $\pm \frac{(0) 1}{2}$                  |
| $^3(P_1 D_1)$ | $\begin{array}{c}   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \end{array}$                                  | $\pm \frac{1 (2) 3}{2}$                |
| $^3(P_2 D_1)$ | $\begin{array}{c}   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \end{array}$                  | $\pm \frac{(0) 1 (2) 3 5}{2}$          |
| $^3(P_1 D_2)$ | $\begin{array}{c}   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \end{array}$                  | $\pm \frac{(0) (2) 5 7 9}{6}$          |
| $^3(P_2 D_2)$ | $\begin{array}{c}   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \end{array}$  | $\pm \frac{(2) (4) 5 7 9 11}{6}$       |
| $^3(P_2 D_3)$ | $\begin{array}{c}      \quad      \quad      \end{array}$                                                 | $\pm \frac{(0) (1) (2) 6 7 8 9 11}{6}$ |

de systématiser même les spectres compliqués; et enfin la nouvelle mécanique des quanta de Heisenberg, Jordan et Schrödinger et l'hypothèse de Goudsmit et Uhlenbeck sur l'électron tournant.

L'électron tournant de Uhlenbeck et Goudsmit possède un moment de quantité de mouvement et en outre un moment magnétique constant. L'électron n'étant plus considéré comme une charge ponctuelle, diverses difficultés de l'effet anormal étaient résolues d'une façon simple.

*Qualitativement* l'effet anormal et d'autres régularités peuvent être expliquées au moyen d'une modèle vectoriel. En appliquant la nouvelle mécanique des quanta à ce modèle on obtient les formules  $g$  pour la décomposition et celles de la structure des multiples.

La formule  $g$  de Landé est valable pour une grande classe de raies spectrales, mais elle n'est pas générale. Pour qu'elle s'applique il faut que le schéma de liaison de Russell et Saunders soit applicable. Tout le nouveau développement de la spectroscopie serait unimaginable sans une collaboration continuelle du théoricien et de l'expérimentateur. Un bel exemple, récent, fourni dans ce domaine est la collaboration, dans le même laboratoire de Landé et Back. Sans les mesures magistrales de décomposition magnétique faites par Back les idées hardies de Landé n'auraient pas pu être continuellement vérifiées.

On pensait autrefois qu'il ne peut exister qu'un nombre limité de décompositions magnétiques relativement simples. La théorie de Landé nous apprend qu'il n'y a pas de limite au nombre ni à la finesse des composantes. Il est très facile d'indiquer par la théorie des raies qui ne pourront jamais être décomposées, même par les moyens futurs. Il est intéressant de mentionner que j'avais trouvé au début de mes recherches quelques raies, peu nombreuses il est vrai, du fer qui n'étaient influencées par un champ magnétique.

Pour qu'on puisse pousser aussi loin que possible la

décomposition magnétique il faut que trois conditions soient satisfaites : fines raies, grand pouvoir séparateur du spectroscopie, champ magnétique intense.

Back à Tubingen a construit une source lumineuse à vide qui peut être introduit dans le petit espace occupé par un champ magnétique très fort, et de telle manière que la décharge se fasse parallèlement aux lignes de force. Il lui fut, par là, possible d'obtenir des raies de vapeurs métalliques et de gaz tellement fines qu'il a pu observer des décompositions qui étaient restées cachées jusque-là. De nombreux triplets, décrits autrefois comme vagues, se composaient de 12 composantes et plus, partagées en trois groupes.

En ce qui concerne les spectroscopes à grand pouvoir séparateur, c'est encore toujours le réseau concave de Rowland qui est notre meilleur instrument pour l'analyse de spectres étendus, dont les raies se décomposent en figures compliquées. Il n'y a aucune difficulté à interpréter les images. Ce qui reste le point essentiel dans les expériences faites avec un réseau, c'est la constance de la température. Pour l'examen des détails de certaines raies les appareils interférentiels de Michelson, Fabry et Perot, Lummer et Gehrcke nous conduisent plus loin.

La troisième condition essentielle pour que les figures de décomposition soient aussi parfaites que possible est l'obtention d'un champ magnétique homogène intense. Pour de longues durées d'exposition les électroaimants du type de du Bois, Weiss ou Sève n'ont pas encore été surpassés. Mais bientôt avec l'appareil en construction à Bellevue selon les idées de M. Cotton on obtiendra des champs très intenses et de plus grande étendue que ceux dont on dispose maintenant. Je ferai observer en passant que dans ces derniers temps Kapitza a réalisé des champs de 320.000 gauss dans un espace de 2 cm.<sup>3</sup>, mais seulement pendant des temps de l'ordre du centième de seconde. Avec son champ de 320.000 gauss Kapitza n'a pas encore fait d'expériences sur la décomposition magnétique, mais il a déjà publié quelques résultats obtenus avec un champ de 130.000 gauss. Pour les raies

$p_{3s}$  du zinc et du mercure, entre 70.000 et 130.000 gauss, la décomposition ne variait plus proportionnellement à l'intensité du champ, mais devenait trop grand de 10 %. L'examen de la décomposition par la méthode de Kapitza promet surtout de devenir intéressant dans les recherches sur l'effet de Paschen-Back et spécialement dans les cas où il n'y a pas de multiplets ordinaires. Il se peut aussi que sous l'influence de champs très intenses les atomes se rompent, ce qui serait indiqué par la décomposition magnétique.

Mais pour des recherches de précision à longue durée d'exposition nous devons toujours nous servir de champs statiques.

Je donnerai maintenant encore quelques exemples de décompositions magnétiques observées au laboratoire d'Amsterdam au moyen d'une source lumineuse du même modèle à peu près que celle de Back et dans des conditions aussi avantageuses que possible pour ce qui concerne le réseau et la constance de la température.

La première figure est celle d'un nonuplet de la ligne verte du mercure (fig. 9). La seconde se rapporte à une raie du chrome (4290) avec quinze composantes (fig. 10). La troisième représente une raie du chrome (4254) qui est décomposée en un pas moins de vingt-et-un composantes (fig. 11).

De cette dernière photo j'ai obtenu une courte d'intensité au moyen du photomètre, thermo-électrique de Moll. Il y a réellement vingt-et-un composantes (fig. 12). Les fines raies verticales ont été tracées par un procédé qui a été décrit par mon assistant M. Kok et moi-même. La distance des raies correspond à 0,02 mm. sur la photo originale.

Le photomètre révèle parfois des détails que l'on ne voit pas à la loupe. La raie du cadmium 3611 se décompose fort asymétriquement en 15 composantes (fig. 13). Une photo de cette raie, faite à mon laboratoire, fut analysée au laboratoire du Prof. M. Wien au moyen d'un photomètre enregistreur photo-électrique de Zeiss. Le résultat est particulièrement intéressant, car quelques composantes situées d'un

côté ne sont pas reconnaissables sur l'original au moyen du microscope (fig. 14).

Les décompositions dont il a été question jusqu'ici sont dues à l'influence du champ magnétique sur le mouvement d'un ou plusieurs électrons circulants, exerçant entre eux des actions plus ou moins intenses. Cette influence réciproque peut aller si loin que la formule  $g$  de Landé n'est plus valable. Tel est le cas pour les atomes lourds et pour les termes supérieurs. Je cite comme exemple le néon, le plomb et l'étain. En se servant du modèle vectoriel on peut rendre compte de ce que les formules de Landé ne sauraient plus s'appliquer.

Dans les spectres comme celui du bismuth il se présente quelque chose de tout à fait particulier. Une des raies (4722) se décompose en première approximation en un sextuplet, comme la raie  $D_2$ ; deux composantes vibrent parallèlement aux lignes de forces, les quatre autres perpendiculairement. En faisant une analyse très soignée on constate que toutes les composantes sont subdivisées et au moins une d'elle est constituée de dix composantes excessivement fines. Ces subdivisions sont dues probablement à des variations d'orientations du *noyau* de l'atome possédant un moment angulaire intrinsèque. Le nombre des composantes fines nous donnerait le moment mécanique angulaire, et probablement la grandeur de la séparation, combinée avec des observations en des champs faibles nous fournirait le moment magnétique du noyau.

Ce beau résultat a été obtenu par Goudsmit et Back; il prouve donc que la décomposition magnétique peut même donner des renseignements sur le noyau de l'atome.

Pauli dans un travail théorique sur les satellites des lignes spectrales et leur changement sous l'influence du champ magnétique avait déjà donné des indications précieuses relatives à un comportement comme celui qu'on vient de trouver.

Apparemment les effets observés sont liés intimement à la présence des satellites des lignes du bismuth.

La figure suivante, prise dans mon laboratoire donne les séparations magnétiques de deux raies de l'indium (*In.* 4102, 4511). Ce qu'il y a de remarquable c'est que le quadruplet

a les composantes extérieures élargies, tandis que le sextet présente des composantes très fines (fig. 15, 16).

La ligne 4102 possède des satellites, mais la ligne 4511 n'en a pas. La première semble donc rentrer dans la même classe que la ligne mentionnée du bismuth et mérite une étude détaillée (1).

### Description des Planches I et II.

#### Séparation magnétique de diverses raies spectrales.

Fig. 1. - Les raies jaunes du mercure 5769 et 5790. Polarisation des composantes.

2. - Les raies jaunes du sodium. Etincelle entre électrodes d'un alliage Ag-Na dans l'air.

3-4. - Raies du calcium 3969 (quadruple), 3934 (sextuplet).

5. - 4680 zinc,  $2p_3-2s$ , type de la séparation  $\frac{(0)4}{2}$ .

6. - 4722 zinc,  $2p_3-2s$ , " " "  $\frac{(1)34}{2}$ .

7. - 4810 zinc,  $2p_1-1s$ , " " "  $\frac{(0)(1)234}{2}$ .

8. - 6708 Li, Triplet magnétique normal, dans un champ intense, de la raie double du lithium. Effet Paschen - Back.

9. - 5461 Hg,  $2p_1-2s$ , type de la séparation  $\frac{(0)(1)234}{2}$ .

10. - 4290 Cr, combinaison  $sp_3$  du système de septets  $\frac{(0)(1)(2)45678}{3}$ .

11. - 4254 Cr, système de septets,  $sp_1$ , type  $\frac{(0)(1)(2)(3)456789\ 10}{4}$ .

12. - Diagramme d'intensité de la raie 4254 Cr (Photomètre Moll). La distance des lignes verticales correspond avec 0,02 mm. du négatif original.

13. - 3611 Cd,  $2p_1-3d_1$ ,  $\frac{(0)(1)(2)6789\ 10}{6}$ . Les états de polarisation

séparés. Sixième ordre d'un réseau avec 45000 traits. La distance des composantes est sur l'original environ 0,028 mm. Asymétrie de la résolution!

14. - Courbe d'intensité de la raie 3611 Cd, au moyen d'un photomètre enregistreur photo-électrique de Zeiss.

15. - 4102 In, quadruplet, composantes extérieures diffuses. Remarquez la différence avec les quadruplets de 2 et 3.

16 - 4511 In ,même sextuplet que 2 et 4.

(1) La raie Bi 4102 est hors du champ un triplet de composantes équidistantes d'égale intensité, séparées de 0,06 Å.

P. ZEEMAN - PLANCHE I.



Fig. 1

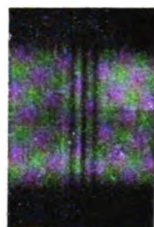


Fig. 8



Fig. 2

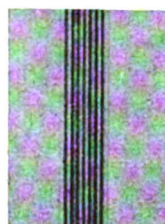


Fig. 9

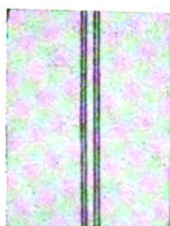


Fig. 3

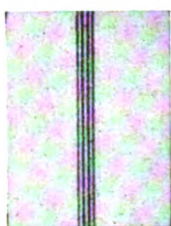


Fig. 4



Fig. 10

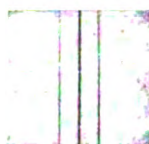


Fig. 5



Fig. 6

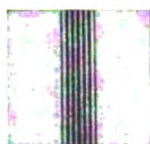


Fig. 7

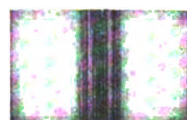


Fig. 11



## P. ZEEMAN - PLANCHE II.

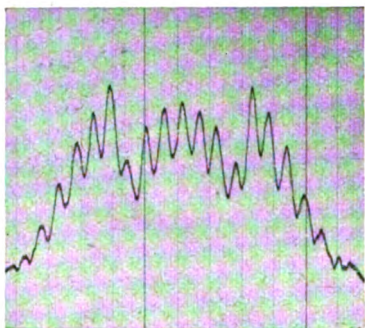


Fig. 12

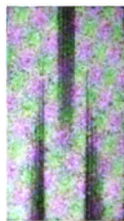


Fig. 13

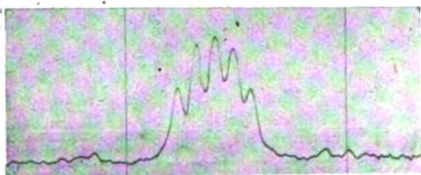


Fig. 14

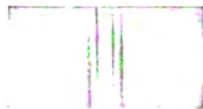


Fig. 15

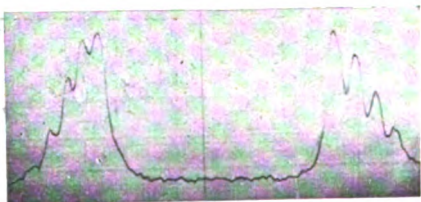


Fig. 16

# Nuove misure sulla radiazione solare

A. Amerio - Pavia

1°. *Premessa.* — Mi onoro di riferire al Congresso intorno ad alcune lunghe ricerche che ho intrapreso nello studio della radiazione solare, e precisamente intorno alla variazione dell'assorbimento dell'atmosfera solare e alla determinazione della costante.

Questo secondo problema è così importante, che ha tentato tanti fisici e si può dire sia quasi risoluto in grazia degli sforzi compiuti nell'ultimo trentennio, tra i quali in prima linea bisogna citare quelli di Ångström e dei nord americani Abbot e Fowle.

Non posso dilungarmi sopra il passato e perciò mi limito ad esporre il metodo che ho voluto seguire e i primi risultati ottenuti, anche a nome dei miei collaboratori, Dott. Oreste De Pasquale e Dott. Vincenzo Ricca.

2°. — *Assorbimento dell'atmosfera terrestre.* — Si sa che la maggiore difficoltà presentata da questo problema sta nella determinazione dell'assorbimento esercitato dall'atmosfera terrestre sui raggi solari.

Quest'assorbimento si presenta in condizioni così complesse, che non esiste tuttora una teoria che permetta di tenerne conto, non dico con rigore, ma anche solo con un'esattezza che ci porti a determinarlo con l'approssimazione del 10 %.

Le ragioni di questa complessità sono numerose:

a) anzitutto il fascio di raggi non è omogeneo e per

ogni lunghezza d'onda subisce assorbimenti diversi, di modo che i primi strati assorbono molta dell'energia per la quale hanno un grande potere assorbente e gli altri ne assorbirebbero sempre meno, qualora fossero omogenei;

b) ma gli strati sono eterogenei e appunto per ciò i poteri assorbenti per gli stessi raggi variano con l'altezza;

c) la costituzione dell'atmosfera varia col tempo e i suoi costituenti più variabili sono proprio i più efficaci nell'assorbire i raggi;

d) si aggiungano da una parte gli errori di osservazione e, dall'altra, le possibili fluttuazioni proprie dell'intensità della radiazione solare, e si comprenderà quante siano le difficoltà che si oppongono per compiere misure soddisfacenti.

Le due ultime cause rendono poi molto difficile paragonare tra di loro due misure che non siano fatte nello stesso tempo. Di qui la necessità delle misure contemporanee.

Anch'io ho seguito questo metodo facendo in un primo tempo tre stazioni contemporanee sull'Aspromonte, a tre livelli diversi, riducendole in seguito, per necessità, alle due più elevate; ma prima di parlare di queste e di ciò che vi abbiamo fatto, desidero che si veda più da vicino l'enorme influenza che hanno gli errori di osservazione sul risultato.

3°. *Calcolo degli errori.* — Sia  $A_0$  la costante solare, siano  $A_1$  e  $A_2$  i valori effettivi delle radiazioni misurate in due stazioni, per giungere alle quali i raggi debbano attraversare gli spessori  $s_1$  e  $s_2$  e, per approssimazione, supponiamo di poter applicare la legge che vale per assorbimenti aventi coefficiente costante.

Detto  $b$  il coefficiente di assorbimento si ha:

$$A_1 = A_0 e^{-bs_1}$$

$$A_2 = A_0 e^{-bs_2}$$

da cui

$$(2) \quad \frac{dA_0}{A_0} = \frac{dA_1}{A_1} + s_1 db$$

ma a sua volta, poichè

$$A_1 = A_2 e^{b(s_1 - s_2)}$$

sarà

$$\frac{dA_1}{A_1} = \frac{dA_2}{A_2} + (s_2 - s_1) db$$

$$db = \frac{\frac{dA_1}{A_1} - \frac{dA_2}{A_2}}{s_2 - s_1}.$$

Volendo determinare l'errore massimo, supposto di compiere le misure in modo che gli errori relativi siano eguali, avremo

$$(3) \quad db = 2 \frac{dA_1}{A_1 (s_2 - s_1)}$$

e sostituendo nella (2)

$$(4) \quad \frac{dA_0}{A_0} = \frac{dA_1}{A_1} + 2 \frac{dA_1}{A_1} \frac{s_1}{s_2 - s_1}$$

o anche

$$(4 \text{ bis}) \quad \frac{dA_0}{A_0} = \frac{dA_1}{A_1} \frac{s_2 + s_1}{s_2 - s_1}.$$

Da questo si vede che l'errore relativo con cui si misura la costante solare è una funzione dell'errore d'osservazione, tanto più grande quanto più grande è la somma degli spessori attraversati dai raggi e quanto più piccola è la loro differenza.

Assumendo come misura degli spessori il valore delle pressioni e applicando l'ultima formula alle due stazioni più elevate dell'Aspromonte, cioè Montalto (m. 1950,  $s_1 = 608$  cm.) e Polsi (m. 850,  $s_2 = 691$  cm.), si ha

$$\frac{dA_0}{A_0} = 15,7 \frac{dA_1}{A_1}.$$

Ne viene che usando un buon pireliometro, che dia un errore d'osservazione dell'1%, ciò che si ottiene talvolta con un Ångström bene adoperato, l'errore con cui sarà determi-

nato  $A$  potrà giungere al 16 %, e anche più, se si tien conto che l'espressione che ci ha servito è solo grossolanamente approssimata.

Se si ripete lo stesso calcolo per le due stazioni estreme del Monte Rosa, sulle quali pure ho eseguite numerose determinazioni (m. 4560,  $s_1 = 44$  ci .) e (m. 1200, e  $s_2 = 66$  cm.), si ha

$$\frac{dA_0}{A_0} = 5 \frac{dA_1}{A_1},$$

quindi anche tenendo conto delle stazioni meglio situate di cui si possa disporre, l'errore con cui viene determinata la costante è sempre un multiplo notevole dell'errore d'osservazione.

Queste riflessioni ci fanno vedere da un lato la necessità di scegliere stazioni che presentino grandi dislivelli e dall'altro quella di ridurre, per quanto più è possibile, gli errori d'osservazione.

La variazione che subisce il coefficiente alle varie altezze impone l'adozione di più di due stazioni di osservazione.

Consideriamo ancora la (2) e vediamo che l'errore dianzi calcolato dipende da due parti:

la prima è l'errore d'osservazione,

la seconda è una funzione dell'errore con cui si determina il coefficiente d'assorbimento, errore che a sua volta è dato dalla (3)

$$db = \frac{2}{s_2 - s_1} \frac{dA_1}{A_1}.$$

Questa per le stazioni dell'Aspromonte dà

$$s_1 db = 14,7 \frac{dA_1}{A_1}$$

e per quella del Monte Rosa dà

$$s_1 db = 4 \frac{dA_1}{A_1},$$

quindi si può dire che se una parte dipende dall'errore d'osservazione, la maggiore dipende dall'errore con cui viene

determinato il coefficiente d'assorbimento, che perciò deve essere studiato con molta cura.

È dunque necessario ridurre gli errori d'osservazione, e i comuni, anche buoni pireliometri, non hanno il pregio di dare errori sufficientemente piccoli per questo scopo.

4°. — *Pireliometro integrale*. — Questi errori sono stati molto ridotti coll'uso del mio pireliometro integrale.

In questo la parte sensibile alla radiazione solare è chiusa in una sfera metallica riflettente e riceve la radiazione solare solo da una finestrina praticata nella parete, dimodochè è ben protetta dal vento. Essa consiste in una laminetta di manganina di resistenza  $r$ , unita ad una pila  $t$ . e. Un buon galvanometro permette la misura delle correnti prodotte; il pireliometro è direttamente tarabile, e la taratura viene fatta mandando entro alla laminetta una corrente elettrica  $i$  la quale vi sviluppa il calore  $\frac{1}{J} ri^2$ ; cioè viene fatta in modo

analogo a quella del pireliometro Ångström.

Esposta la laminetta ai raggi solari, in pochi secondi il galvanometro assume una nuova posizione di equilibrio e da questa si deduce la quantità di calore. La taratura veniva fatta quasi ad ogni serie di osservazioni, quantunque non fosse necessaria.

Le serie d'osservazioni venivano fatte in modo sincrono nelle varie stazioni. Di queste quella di Polsi dipendeva dal Dott. De Pasquale, aiuto di geodesia della R. Università di Messina e l'altra, quella di Montalto, da me e dal mio aiuto Dottor Vincenzo Ricca. Talvolta ci siamo dati il cambio. Ogni serie durava 8 minuti e le serie venivano iniziate alle 8,56, 9,26, 9,56, ecc. fino alle 14,56.

La precisione era tale che in molte di esse la differenza fra i risultati più diversi non è che di alcuni millesimi, pari cioè ai soli errori di lettura, e poichè in una serie si facevano 12 misure, dalle quali si scartavano le due più discordi, e, data la ristrettezza del tempo in cui venivano eseguite, le varie determinazioni sono tra loro paragonabili, si può dire

che quando la serie è regolare, cioè il cielo ben terso, si possa assumere come valore vero il valore medio con un errore non superiore a quattro o cinque su 10.000. Ciò si può vedere dalla tabella seguente che rappresenta alcune delle serie di Polsi:

| 8 agosto   |                  | 8 agosto |                  | 10 agosto |                  |
|------------|------------------|----------|------------------|-----------|------------------|
| Ore        | D                | Ore      | D                | Ore       | D                |
| 11,26      | 108,8            | 11,56    | 109,2            | 11,56     | 109,9            |
|            | 108,5            |          | 108,9            |           | 109,8            |
|            | 108,5            |          | 109,1            |           | 109,7            |
|            | 108,6            |          | 109,0            |           | 109,8            |
|            | 108,6            |          | 109,0            |           | 109,8            |
|            | 108,6            |          | 109,0            |           | 109,7            |
|            | 108,5            |          | 109,1            |           | 109,9            |
|            | 108,5            |          | 108,8            |           | 109,9            |
|            | 108,6            |          | 109,1            |           | 109,7            |
|            | 108,7            |          | 109,0            |           | 109,9            |
|            | <u>108,6</u>     |          | <u>109,0</u>     |           | <u>109,8</u>     |
| Variazione | $\frac{3}{1000}$ |          | $\frac{4}{1000}$ |           | $\frac{2}{1000}$ |

Se le misure sono lontane dal mezzodì, mostrano già nel breve intervallo di otto minuti l'aumento o la diminuzione della radiazione solare:

| 7 agosto         |                   |       | 8 agosto         |                   |       |
|------------------|-------------------|-------|------------------|-------------------|-------|
| Ora              | D.                |       | Ora              | D.                |       |
| 8,56             | 104,6             |       | 14,56            | 101,8             |       |
|                  | .7                |       |                  | .5                |       |
|                  | .7                | 104,6 |                  | .0                | 101,3 |
|                  | .5                |       |                  | .1                |       |
|                  | .6                |       |                  | .3                |       |
|                  | 105,0             |       |                  | 100,9             |       |
|                  | 104,8             |       |                  | .7                |       |
|                  | .7                | 104,8 |                  | 101,3             | 100,9 |
|                  | .6                |       |                  | 100,8             |       |
|                  | .8                |       |                  | .8                |       |
| Variazione media | $\frac{42}{1000}$ |       | Variazione media | $\frac{-4}{1000}$ |       |

La prima ci dà un andamento crescente e la seconda un andamento decrescente.

Da questo lato dunque il problema è risolto felicemente,

in modo da potere fare assoluto assegnamento sui dati sperimentali.

5°. *Determinazione dell'assorbimento.* — Per determinare quest'assorbimento ho creduto opportuno di tentare una via un po' diversa, la quale utilizzi i risultati delle esperienze di laboratorio che danno i valori dei coefficienti di assorbimento di alcuni costituenti dell'atmosfera terrestre.

Volendo non andare troppo pel sottile, ciò che sarebbe inutile, si può immaginare che dei vari costituenti dell'atmosfera, l'azoto, l'ossigeno, l'argo, l'idrogeno e l'elio esercitino quasi esclusivamente un assorbimento diffusivo, quello che origina la colorazione del cielo; l'anidride carbonica e il vapor acqueo un debole assorbimento diffusivo in tutto lo spettro e un assorbimento selettivo variabile da onda a onda e talvolta molto forte; il pulviscolo atmosferico esercita un assorbimento diffusivo vero e proprio e un assorbimento totale per tutta la radiazione, dovuto all'opacità dei corpuscoli. Quest'ultima però è trascurabile se si fanno le esperienze a sufficiente altezza, in località boschive come quelli dell'Aspromonte e in giornate non burrascose, per cui quest'assorbimento può essere considerato come facente parte del primo gruppo. Le due specie di assorbimento sono diversamente distribuite alle varie quote e precisamente: nell'atmosfera e nella stratosfera si presenta quasi esclusivamente l'assorbimento diffusivo; nella troposfera si presentano entrambi con prevalenza dell'assorbimento selettivo, tanto più spiccato quanto più basso è lo strato attraversato. Se si riduce tutto ad aria di densità costante e si prende come unità degli spessori lo spessore totale, gli spessori attraversati sono senz'altro dati dal rapporto fra la pressione locale e 760.

Se l'assorbimento diffusivo fosse costante, si avrebbe che ad una certa profondità l'intensità  $A_1$  sarebbe data da

$$A_1 = A_0 e^{-bs_1}$$

E questa potrebbe rappresentarci l'andamento della radiazione fino al limite della troposfera, dove comincia l'altro assorbimento, pel quale si hanno valori diversi in causa



dei vari coefficienti che spettano alle singole lunghezze d'onda.

Se noi sapessimo lo spessore di vapor d'acqua e di anidride carbonica che vengono attraversati, immaginando che abbiano le condizioni normali, potremmo calcolare banda per banda il valore dell'assorbimento, in quanto che conosciamo i valori dei poteri assorbenti in grazia delle determinazioni date da Paschen, Fowle, Hessner, Humphrey.

Ora questi spessori sono determinabili.

Precisamente: si conosce la proporzione di  $\text{CO}_2$  presente nell'aria a tutte le altezze; si può quindi calcolare quale sia lo spessore corrispondente alle condizioni normali, tenendo conto che questo gas non sale oltre la troposfera. I calcoli fatti ci dicono che questo spessore è di m. 2,50 sul livello del mare, 2,20 su Polsi, 1,96 su Montalto.

Per il vapor d'acqua la cosa è alquanto più difficile, ma non impossibile.

Sia noto lo stato igrometrico al livello del mare.

Si sa come risulta dal trattato del Humphrey e dai lavori di Konewsky che la distribuzione del vapor d'acqua alle varie quote segue una legge nota, in modo da decrescere regolarmente con l'altezza. Questa legge è espressa da una curva che ha per ascisse le altezze e per ordinate le pressioni realmente esercitate dal vapor d'acqua, avendo preso per unità quella esercitata al livello del mare. Si può quindi facilmente calcolare:

1°) quale è la quantità sovrastante al livello del mare;

2°) quale è la quantità sovrastante a una qualunque altezza.

Basta a questo scopo misurare l'area totale compresa fra i due assi e la curva per il primo caso e moltiplicarla per il valore della pressione al livello del mare; oppure, per secondo, misurare l'area compresa fra la curva, l'asse delle ascisse e l'ordinata corrispondente alla quota che si considera, indi moltiplicarla per la pressione al livello del mare.

Ben inteso questa distribuzione rappresenta un valore medio, e la determinazione andrà fatta numerose volte, non

solo, ma per le inevitabili divergenze fra la distribuzione reale e la distribuzione teorica, è necessario fare varie stazioni intermedie, in ognuna delle quali sia accuratamente misurato lo stato igrometrico. Gli spessori di vapor d'acqua sono ad esempio, per una temperatura di  $30^{\circ}$  al livello del mare e stato igrometrico 0,5: sul mare m. 42, su Palsi 26,6, su Montalto 14,2.

Si tratta ora di calcolare l'ammontare dell'energia assorbita dall'anidride carbonica e dal vapor acqueo.

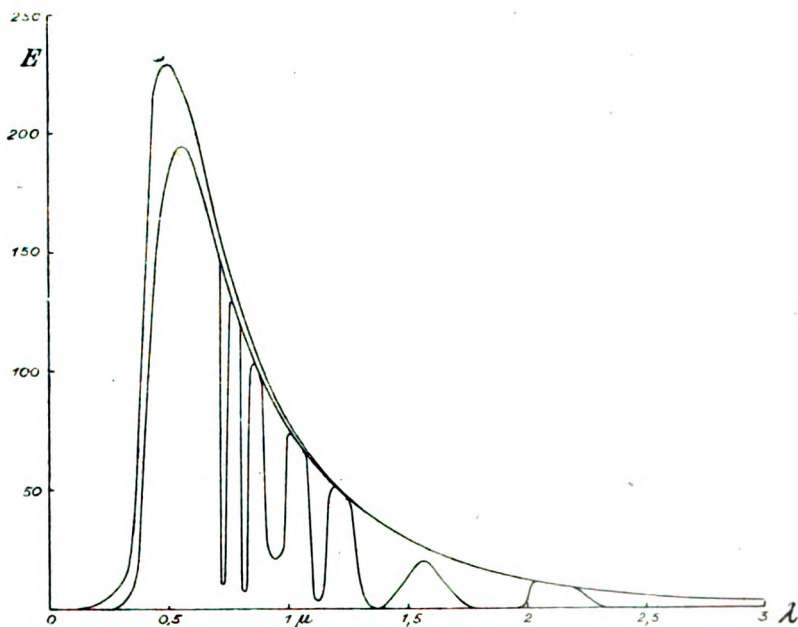
6°. *Calcolo dell'assorbimento (b).* — Se non è ben noto il valore della costante solare, si conosce invece meglio quale sia la distribuzione dell'energia nello spettro solare, anche fuori dell'atmosfera terrestre.

La ragione è che, noto lo spettro solare a una data quota, poichè i poteri assorbenti per le singole onde sono meno variabili dei poteri assorbenti totali, è meno incerto calcolare i valori delle energie che spettano alle singole onde, ai limiti dell'atmosfera, che calcolare il valore della radiazione totale.

La determinazione fu fatta da Langley a M. Whitney, e ricalcolata sui suoi dati da G. B. Rizzo, poi fu fatta da me al Monte Rosa, con lunghe ricerche durate tre anni, e dall'Abbot. Ebbene tra le tre determinazioni c'è molto minore disparità che tra i valori della costante solare. Noi abbiamo assunto come distribuzione la media tra le ultime tre.

Ammessa dunque la distribuzione della figura sono state segnate le bande d'assorbimento del vapor acqueo e dell'anidride carbonica, e così detta  $S_0$  l'area totale compresa fra la curva e l'asse delle lunghezze d'onda, area che è proporzionale all'energia totale, si può determinare l'area  $\alpha$  su cui si esercita l'assorbimento selettivo e l'area rimanente  $a$  su cui si esercita il solo assorbimento diffusivo. Per mezzo dei coefficienti di assorbimento selettivo si calcolano, punto per punto, i valori degli assorbimenti medesimi per gli spessori corrispondenti alle varie stazioni e si tracciano così le curve che danno la distribuzione dell'energia nell'interno di queste bande, indi si misurano le aree  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  rispettiva-

mente per le quote di Polsi e di Montalto come è indicato nella figura.



Detto allora  $b$  il coefficiente medio di assorbimento diffusivo che corrisponde all'area  $a_0$ ,  $c$  il coefficiente di proporzionalità fra l'area  $S_0$  e il calore  $A_0$ , si può stabilire il seguente sistema di equazioni:

$$A_0 = c S_0$$

Incognite  $A_0, c, a_1, a_2, b$

$$A_1 = c (a_1 + \alpha_1)$$

Note  $S_0, A_1, A_2, s_1, s_2$

$$A_2 = c (a_2 + \alpha_2)$$

Calcolate a parte  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ .

$$a_1 = a e^{-bs_1}$$

$$a_2 = a e^{-bs_2}$$

Questo sistema permette il calcolo di  $A$ .

In esso si è trascurata la perdita di energia che avviene per diffusione nelle bande di assorbimento in tutti gli strati, e anche prima di giungere al livello della troposfera negli strati superiori.

Ma si può tenerne conto in una seconda approssimazione, ed in ogni caso è piccola cosa, perchè l'assorbimento selettivo si manifesta specialmente per le grandi lunghezze d'onda a cominciare da  $\lambda = 0,72 \mu$  in su, per le quali è invece piccolo l'altro che, come si sa, dipende dalla 4<sup>a</sup> potenza della lunghezza d'onda.

I calcoli sono laboriosi, soprattutto per le determinazioni delle aree, ma si eseguiscano con sufficiente rapidità.

I risultati ottenuti, senza essere ancora definitivi sono questi:

Paragonando i risultati delle 12 fra Polsi e Montalto:

$$A = 2,06.$$

Paragonando quelli delle 9 e delle 15 (dei quali si fa la media):

$$A = 2,07.$$

Se si paragonano i risultati di Montalto delle 12 con quelli delle 9 e delle 15 si ottiene:

$$A = 2,06.$$

Sto preparando per ripetere le ricerche sul Monte Rosa, visto che i risultati possono essere più sicuri, in quanto che lo spessore degli strati di vapore d'acqua sovrastanti alla Capanna Regina Margherita, che è all'altezza di 4560 metri, è un quinto di quello che sovrasta sul livello di Montalto, e per conseguenza gli errori dovuti all'incertezza di questa determinazione verranno notevolmente ridotti.

Passo ora brevemente al secondo argomento:

7°. *Assorbimento dell'atmosfera solare.* — Se si proietta un'immagine del sole sul pireliometro è possibile determinare punto per punto del disco solare quale sia la distribuzione dell'energia. Da questa distribuzione, paragonando i risultati che si sono ottenuti in tempi diversi, si può dedurre se l'assorbimento che esercita l'atmosfera solare sui raggi che provengono dalla fotosfera sia costante o no.

La ricerca è stata intrapresa da me nell'estate del 1922 e continuata d'allora fino ad oggi senza interruzioni.

Non mi dilungo nell'esposizione dei particolari del dispositivo, tanto più che sono stati pubblicati, ma farò cenno solamente dei risultati sinora ottenuti.

L'atmosfera solare presenta due specie di variazioni per ciò che si riferisce al potere assorbente. Ci sono delle variazioni rapide che si presentano da un giorno all'altro e che possono arrivare ad alterare la distribuzione dell'energia sul disco solare, di quantità crescenti a mano a mano che ci allontaniamo dal centro del disco. Queste variazioni possono raggiungere valori del 3 o 4 % ; raramente di più. Per esempio se si paragona la radiazione che proviene da un punto a  $75^\circ$  dal centro, con quella del centro, evitando macchie e facule, si passa in un giorno da un rapporto 0,636 sino a 0,610 del giorno successivo.

Ci sono inoltre delle variazioni lente il cui ammontare non posso ancora precisare, in quanto non mi è stato ancora possibile compiere il numero delle osservazioni necessarie, ma che supera il valore delle variazioni precedenti, giungendo a oltre il doppio di esse, anche fino al 10 %. Paragonando le radiazioni dei punti sopradetti si ha, ad esempio, un minimo di 0,600 il 14 maggio 1924, un massimo di 0,675 l' 8 maggio 1926, con una variazione di oltre il 10 %.

Sull'esistenza di una periodicità, sia nelle variazioni rapide che nelle variazioni lente, non posso pronunciarmi e bisognerà attendere a questo proposito ancora per parecchi anni.

Termino questa mia breve esposizione, osservando che la determinazione della radiazione solare è una delle più importanti che si possa immaginare per la conoscenza del clima di una regione, per ciò mi parrebbe opportuno che in tutto il mondo questa determinazione venisse disciplinata, in modo che le osservazioni fossero più numerose, maggiormente distribuite di quanto sono attualmente, non lasciate ad arbitrio della volontà di uno sperimentatore e condotte con unità di metodo.

**CAPITOLO VI**

**LE TEORIE SULLA STRUTTURA DELLA MATERIA  
E SULLA RADIAZIONE**

**COMO, 16 SETTEMBRE 1927**

*Presidenza: MAJORANA*



## Intorno ai nuovi indirizzi della teoria dei quanta.

P. Straneo - Genova

Le brevi considerazioni che mi permetto di esporre circa i nuovi indirizzi della teoria dei quanta si riferiscono a due differenti questioni.

La prima è circa l'*indole generale* di cotesti nuovi indirizzi. In proposito io credo si possa senz'altro ritenere che essa rappresenti nettamente un ritorno alle linee primitive della teoria, quali erano per es. state prospettate, colla consueta profondità di vedute, da H. Poincaré nella sua ultima memoria del 1912, cioè proprio fin dalle prime affermazioni della teoria dei quanta nel suo senso più lato.

La seconda questione è circa i *procedimenti deduttivi formali* e specialmente circa l'*integrazione* delle equazioni di Schrödinger. In proposito io richiamo alla necessità di evitare di lasciarsi trascinare da eventuali momentanei vantaggi formali a introdurre ipotesi superflue o, peggio, in contrasto coll'*indole* fondamentale della teoria stessa, onde non ricadere un'altra volta in incongruenze analoghe a quelle della così detta teoria classica dei quanta, le quali appunto hanno determinato la necessità dell'attuale revisione, col predetto ritorno alle origini.

a) *La nuova teoria considerata in rapporto alle idee di Poincaré sull'ipotesi dei quanta.*

1. - Tutti coloro che hanno seguito, anche solamente nelle sue grandi linee, il sorgere e il rapido affermarsi



delle nuove vedute ricorderanno che Heisenberg, fin dall'inizio dichiarò che era stato suo fondamentale proposito l'evitare l'introduzione di qualsiasi ipotesi o entità fisica che non fosse suscettibile, oltre che di esatta definizione, anche di controllo sperimentale.

È perciò che egli considerò solamente l'insieme discreto dagli stati energetici di un sistema (atomo) e l'insieme pure discreto delle frequenze ad esso connesso per il principio di combinazione di Ritz  $\nu(n, m) = \frac{1}{h} (E_n - E_m)$ , e eventualmente anche l'intensità e lo stato di polarizzazione delle onde emesse, grandezze tutte rigorosamente misurabili, mentre lasciò cadere tutte le ipotesi ausiliarie, e specialmente quella delle orbite degli elettroni e quindi quelle delle loro coordinate generali *in un dato tempo*, intese nel senso classico, che nessun'esperienza aveva mai posto in evidenza.

Egli giunse così, come è noto, ad una meccanica quantica, più generale della nostra meccanica classica, ma ancora tangente ad essa, assumendo come *coordinate generali*, non più dei parametri  $q$  e  $p$  variabili in modo continuo, ma delle *matrici*  $\mathbf{p}$  e  $\mathbf{q}$  opportunamente formulate per mezzo dei predetti insiemi discontinui. Potè così *formalmente* esser conservata la forma canonica per le equazioni fondamentali che divennero:

$$\dot{\mathbf{q}} = \frac{\delta H}{\delta \mathbf{p}} \qquad \dot{\mathbf{p}} = - \frac{\delta H}{\delta \mathbf{q}},$$

e analogamente le forme dei principi conservativi.

Utilizzando poi opportunamente e con molta acutezza il fatto noto che quando si operi su matrici il prodotto  $\mathbf{pq}$  è in generale differente dal prodotto  $\mathbf{qp}$ , e *sempre facendosi guidare dalla condizione di conservare per quanto possibile la tangenza colla meccanica classica*, Heisenberg poté stabilire che le trasformazioni canoniche della nuova meccanica possono assumere la forma:

$$\mathbf{pq} - \mathbf{qp} = \mathbf{PQ} - \mathbf{QP} = \frac{h}{2\pi i},$$

le quali, mentre introducono proprio nell'intimo della nuova teoria la caratteristica costante  $h$  di Planck, lasciano pure chiaramente vedere come essa teoria degeneri nella meccanica classica quando la costante  $\frac{h}{2\pi i}$  divenga trascurabile innanzi ai prodotti delle matrici caratterizzanti i sistemi e perciò tenda a svanire il loro carattere di discontinuità.

È parimenti noto che la generalizzazione della meccanica secondo Dirac, fondata sulla considerazione di numeri  $q$  più generali dei nostri numeri ordinari e per i quali appunto non sussiste necessariamente la proprietà commutativa per il prodotto, coincide, *mutatis mutandis*, con quella di Heisenberg.

2. - Partendo da un punto di vista fundamentalmente differente, Schrödinger è anch'egli giunto a un'espressione sintetica di una nuova meccanica dei quanta, libera da ipotesi superflue e soprattutto da qualsiasi *misteriosa* regola di quantizzazione.

Nella meccanica di Schrödinger gli stati energetici quantici di un qualsiasi sistema sono, come è noto, definiti dagli autovalori  $E$  dell'equazione:

$$[1] \quad J_2 \psi + \frac{8\pi^2}{n^2} (E - V) \psi = 0,$$

nella quale la  $V$  rappresenta l'espressione dell'energia potenziale del sistema in funzione delle coordinate e la  $E$  uno dei valori discreti dell'energia per i quali appunto l'equazione suddetta ammette soluzioni che siano ovunque continue e finite.

Quest'equazione, come è noto, conduce in modo semplice e univoco all'esatta quantizzazione di tutti i sistemi precedentemente studiati, e la sua ammissione venne ben presto a risultare, dal punto di vista formale, come perfettamente equivalente a quella delle teorie di Heisenberg o di Dirac. Gli autovalori delle matrici e gli autovalori dell'equazione coincidono in tutti i casi.

Ma in base al formalismo di Schrödinger si presentava in forma assai più piana che nelle teorie corrispondenti, la trattazione di quasi tutti i problemi, e segnatamente di quelli delle perturbazioni dovute a limitate modificazioni dell'energia potenziale  $V$ , in conseguenza di eventuali influenze esterne (campi magnetici, elettrici, ecc.)

Fino a questo punto l'accordo fra tutti coloro che si sono interessati di questi problemi è unanime.

Ma oltre ciò, quasi come generalizzazione dell'equazione precedente, Schrödinger aveva pure dedotta l'equazione variabile col tempo:

$$[2] \quad \Delta_2 \psi - \frac{2(E - V)}{E^2} \frac{\delta^2 \psi}{\delta t^2} = 0,$$

o quella che da essa immediatamente consegue eliminando la  $E$ :

$$[3] \quad \Delta_2 \psi - \frac{8\pi^2}{h^2} V \psi + \frac{4\pi i}{h} \frac{\delta \psi}{\delta t} = 0.$$

Sono queste equazioni appunto quelle che, assegnando alla funzione  $\psi$  un evidente carattere ondulatorio (per quanto senza dubbio differente da quello delle perturbazioni elettromagnetiche od elastiche) hanno indotto alla prima e forse affrettata interpretazione della meccanica ondulatoria, che concettualmente pareva quasi dover distruggere i tratti più caratteristici dell'ipotesi dei quanta e delle discontinuità ad essa inerenti.

Ma indipendentemente dall'interpretazione fisica che pare ora prevalere, tendente a considerare la misteriosa  $\psi$  come un'entità definita e definibile solo *statisticamente*, ricordiamo che queste equazioni si sono meravigliosamente prestate, nelle mani di Born, a interpretare i fenomeni di urto che, come già Bohr aveva da tempo osservato, pare compendino nella breve durata dell'urto quanto vi è di essenziale dal punto di vista quantico, nello svolgimento del fenomeno. Ricordiamo pure che altri autori hanno utilizzate le equazioni

precedenti per tentar di seguire l'evoluzione del sistema durante tutto il passaggio da uno stato energetico  $E_m$  ad un altro  $E_n$ .

Ma su questo punto ritorneremo brevemente in ultimo.

Quello che preme di aver qui rilevato è che in ogni forma della nuova teoria la nozione della discontinuità degli stati energetici è stata fin dal principio inquadrata nella teoria, quasi direi conglobata colla sua stessa essenza fondamentale.

3. - Ritorniamo ora alle origini della teoria dei quanta, e precisamente al suo momento tipico dopo il consiglio Solvay dell'ottobre 1911.

Nei più disparati rami della fisica e della fisico-chimica l'ardita ipotesi di Planck era risultata, più che utile, praticamente necessaria. Ma innanzi al *mistero* della sua essenza ultima, gli scienziati erano divisi: i più prudenti, fra cui lo stesso Planck, cercavano di precisarla: i più intraprendenti l'applicavano senz'altro ampiamente e con un'impressionante promiscuità di ragionamenti ora classici ora quantici, che *impressionò molto* lo stesso Poincaré che non era certo un pedante.

Tutti forse presentivano che il meccanismo quantico, che poteva *statisticamente* condurre alla legge di Planck per la densità specifica dell'irraggiamento, non poteva esser in nessun caso un meccanismo classico. Ma una certezza su questo punto non esisteva.

È bensì vero che fin dal 1908 Lorentz, nel IV Congresso internazionale di matematica in Roma, avendo mostrato come qualunque meccanismo (oscillatore) che implicasse statisticamente il principio dell'equipartizione dell'energia, dovesse *necessariamente* condurre alla legge di Lord Rayleigh, anziché a quella di Planck, aveva pure in fondo provata la necessità di ricorrere a meccanismi *non classici*, perchè come era da tempo noto, l'equipartizione statistica dell'energia era necessaria conseguenza dei principii della nostra meccanica classica.

Ma malgrado ciò le idee erano ancora assai confuse.

Fu allora che Poincaré volle andar a fondo dell'ardua questione e fornì la prima vera dimostrazione che nè alla legge di Planck, nè a qualsiasi altra legge di quell'indole (potremmo quasi dire a qualsiasi legge per cui la densità dell'energia specifica dovesse esser nulla per  $\lambda = 0$  e  $\lambda = \infty$ ) era possibile giungere statisticamente ammettendo meccanismi meccanici e elettrodinamici elementari, funzionanti secondo le leggi fondamentali della nostra meccanica e della nostra fisica, notoriamente dominate dal principio di Hamilton, dal quale scende necessariamente il principio dell'equipartizione dell'energia.

Andando ancor più a fondo nella questione, Poincaré finì per concludere che le nuove leggi elementari ad ogni modo non avrebbero potuto esser espresse per mezzo di equazioni differenziali che, come quelle della nostra meccanica classica ammettessero l'unità come ultimo moltiplicatore nel senso di Jacobi. L'ultimo passo nell'integrazione delle eventuali equazioni differenziali della nuova fisica, non doveva potersi fare se non attraverso un moltiplicatore che necessariamente avrebbe reso tali equazioni generali incompatibili coll'indole della nostra fisica classica.

E non è difficile vedere come in fondo tutti i nuovi criteri, specialmente quelli che mantengono più in evidenza le tipiche discontinuità, si adattino in questo ampio schema.

E forse la stessa difficoltà maggiore inerente alla equazione delle onde di Schrödinger, intesa come il più espressivo allacciamento fra due differenti stati energetici stazionari di un sistema, determinati dai suoi autovalori  $E_i$ ; la difficoltà che notoriamente consiste, quasi direi, nell'*incertezza dell'avvicinamento* della trasformazione, nella apparente o reale mancanza di un *determinismo elementare* secondo il nostro concetto abituale; la difficoltà infine che ha costretto lo stesso Schrödinger ed altri dopo di lui, a supporre inizialmente il *sistema trasformando* contemporaneamente in due stati quantici differenti, trova la sua più spontanea interpretazione formale appunto in quest'ultima necessaria alterazione delle leggi elementari prevista da Poincaré.

b) *Sui procedimenti deduttivi, specialmente nella teoria di Schrödinger.*

4. - Ho già detto che tutti sono ormai concordi nel riconoscere l'altissimo valore pratico del formalismo di Schrödinger per quanto riguarda i problemi stazionari, comprendendo fra di essi anche quelli in cui l'espressione del potenziale  $V$  è alquanto modificata da qualche influenza esterna. Nella formula (1) è ancora evidentemente lecito inserire l'espressione classica del potenziale del sistema colla relativa eventuale perturbazione, perchè, trattandosi di uno stato stazionario ad azione costante, sussisterà sempre il principio dell'invarianza adiabatica.

Ma serie difficoltà si presentano quando si voglia far uso dell'equazione (2) o (3) dello stato variabile; difficoltà alquanto minori per i problemi di urto, gravissime per i problemi di passaggio continuo (?) del sistema da uno stato energetico ad un altro. La funzione  $V$  non è più allora la funzione potenziale del sistema nello stato stazionario, ma una funzione di cui *a priori* non possiamo affermare altro se non che partendo dalla  $V_m$  dello stato stazionario iniziale deve tendere poi alla  $V_n$  dello stato finale.

Il supporre che le due espressioni  $V_n$  e  $V_m$  debbano essere identiche, mentre di fatto il sistema si è trasformato, è certamente restrittivo; ma il supporre che durante il regime variabile di transizione la  $V$  debba esser costituita *addittivamente* dalla  $V$  iniziale o finale, e dalla reazione maxwelliana classica dell'irraggiamento, come d'ordinario si fa, è senza dubbio errato, essendo ormai fuori dubbio che l'elettrodinamica quantica differisce notevolmente da quella di Maxwell.

E la difficoltà che vorrei specialmente rilevare è questa: che non vi è alcuna speranza di risolvere la questione se non introducendo nel calcolo qualche opportuna espressione dello stato variabile della  $V$ , dedotta necessariamente al di fuori dell'equazione di Schrödinger, ma in ogni caso consono all'ipotesi dei quanta.

Infatti quest'equazione, quando si sappia integrarla, fornisce sempre, per qualsiasi arbitraria scelta della  $V$  una

soluzione corrispondente a un ipotetico passaggio di un dato sistema, da uno stato quantico determinato dall'equazione dei suoi stati stazionari (1), ad un altro stato quantico. Ma in generale a coteste infinite possibilità ipotetiche non corrisponde nulla di fisicamente possibile.

I sistemi risultanti, almeno durante il passaggio da uno stato stazionario all'altro, saranno in generale assurdi e paradossali, senza che per altro l'equazione fornisca il mezzo di giudicarli.

5. - Difficoltà analoghe si sono presentate in altre questioni fisiche e segnatamente nella teoria della relatività generale, per es. quando i Proff. Weyl e Levi-Civita hanno fornito una teoria per mezzo della quale, partendo da una qualsiasi espressione di un potenziale newtoniano simmetrico intorno ad un asse, si poteva costruire, con semplici quadrature, un  $ds^2$  einsteiniano statico. Ma a coteste soluzioni formali non corrispondeva in generale mai una possibilità fisica, cioè una distribuzione di masse materiali o elettriche che soddisfacesse alle ipotesi fatte per poter svolgere la teoria, per es. a quella della staticità, e a cui corrispondesse il campo einsteiniano caratterizzato dal  $ds^2$  formalmente calcolato.

Ma tuttavia la difficoltà era allora molto meno grave di quella relativa alla deduzione dello stato variabile di un sistema quantico; tanto che allora io potei trovare una via che mi permise di calcolare una serie di  $ds^2$  corrispondenti a *concreti* problemi fisici e che forse costituiscono, con quelli di Schwarzschild e Nördstrom per la massa materiale e elettrica simmetriche intorno a un centro, le sole soluzioni einsteiniane *esatte* corrispondenti a sistemi *fisicamente realizzabili* che siano state ottenute.

Credo invece che, senza costruire prima, indipendentemente dall'equazione di Schrödinger, ed applicare sistematicamente nell'esprimere l'energia  $V$  una conseguente elettrodinamica dei quanta, non sia possibile arrivare ad attendibili espressioni degli stati di regime variabile dei sistemi quantici.

# Über die Bedeutung der Stossvorgänge für das Verständnis der Quantenmechanik

von

M. Born – Göttingen

Die Quantenmechanik in ihrer ursprünglichen, von Heisenberg begründeten Matrizenform war ausschliesslich zur Behandlung abgeschlossener, periodischer Systeme geeignet. Sie beschrieb *mögliche* Zustände und Übergänge, sie erlaubte die Energieniveaus zu berechnen sowie die Schwingungen der «virtuellen Resonatoren», die den Quantensprüngen zugeordnet sind; aber sie konnte nicht vorhersagen, wie sich ein System unter bestimmten äusseren Bedingungen verhalten würde. Bald aber zeigte es sich, dass auf Grund der Matrizenmechanik wenigstens statistische Aussagen über das Verhalten eines Systems möglich sind, wenn dieses locker mit einem anderen System gekoppelt ist. Dann ist seine Energie nicht konstant, ihre Matrix hat nicht nur Diagonalelemente; aber ihr Mittelwert ist eine Diagonalmatrix und das Element, das die mittlere Energie im  $n$ -ten Zustande unter der Wirkung der Störung bedeutet, lässt sich auffassen als das Resultat von Quantensprüngen zwischen dem  $n$ -ten Zustande und allen andern Zuständen des ungestörten Systems, wobei jedem Sprunge eine aus der Koppelung berechenbare Übergangswahrscheinlichkeit zukommt. Dagegen lässt sich nichts über den Zeitpunkt eines Quantensprunges aussagen. Die Weiterentwicklung der Quantenmechanik hat ihren statistischen Charakter immer deutlicher zum Vorschein gebracht, besonders als es gelang, aperiodische Vorgänge der Behandlung zu unterwerfen. Von



den hierzu erdachten Erweiterungen des Matrizenkalküls kommt die Diracsche  $q$ -Zahl-Theorie nicht so sehr in Betracht als die Operatorenrechnung, die vom Referenten gemeinsam mit N. Wiener eingeführt und an einfachen Fällen erprobt, später von Eckart, Jordan, v. Neumann ausgebaut wurde. Die Wellenmechanik von de Broglie und Schrödinger lässt sich in formaler Hinsicht als spezieller Fall der Operatorentheorie ansehen, wenn sie auch aus unabhängigen Wurzeln erwachsen ist und wichtige physikalische Gesichtspunkte in den Vordergrund rückt: die Doppelnatur der Materie, die genau wie das Licht in mancher Hinsicht aus Wellen, in anderer aus Corpuskeln zu bestehen scheint. Die allgemeinste Fassung der Operatorentheorie ist diese: Eine physikalische Grösse lässt sich im allgemeinen nicht durch Angabe des Wertes einer Koordinate exakt festlegen, sondern man kann nur ein Häufigkeitsgesetz für ihre Verteilung über den ganzen Variabilitätsbereich der Koordinate angeben. Ein solches Häufigkeitsgesetz ist in allgemeinen nur durch unendlich viele Zahlenangaben bestimmbar, entweder durch den Verlauf einer stetigen Funktion oder durch eine Folge diskreter Zahlen; doch sind diese beiden Darstellungsweisen nicht prinzipiell verschieden, da man ja z.B. eine stetige Funktion durch Angabe der diskreten Reihe ihrer Fourierkoeffizienten festlegen kann. Man repräsentiert daher das Verteilungsgesetz ganz abstrakt durch einen Punkt im Raume von unendlich vielen Dimensionen. In diesem Raume kann man eine euklidische Massbestimmung <sup>(1)</sup> einführen; man spricht dann vom Hilbertschen Raume. Doch gibt es nicht nur rechtwinklige Achsenkreuze mit diskret liegenden Achsen, sondern auch solche mit kontinuierlich verteilten Achsen. Je nach dem man den Punkt auf Achsen der einen oder der andern Art projiziert, erhält man die beiden Darstellungen des Verteilungsgesetzes durch Zahlenfolgen oder Funktionen.

Jeder physikalischen Grösse entspricht ein linearer Ope-

---

<sup>(1)</sup> Nur ist das Entfernungsmaass nicht eine quadratische, sondern eine Hermitesche Form; und dasselbe gilt für alle matrixartigen Grössen.

rator, d.h. eine affine Abbildung des Hilbertschen Raumes auf sich, oder, wenn man so sagen will, eine homogene Deformation dieses Raumes. Genau wie in der Elastizitätstheorie gibt es immer ein Hauptachsensystem, dadurch ausgezeichnet, dass die Punkte der Achsen bei der Deformation nur auf den Achsen selbst verschoben werden. Die Grösse dieser Verschiebung, d.h. die Werte der Hauptachsen des betrachteten Operators  $Q$ , sind der Wertebereich, den die physikalische Grösse annehmen kann; er kann kontinuierlich oder diskret sein. Die Lage der Achsen gegen ein anderes Achsensystem wird durch eine orthogonale Matrix  $\varphi$  gegeben. Diesem andern Achsensystem kann ein Operator  $q$  zugeordnet werden, dessen Hauptachsen bekannt sind. Dann sind die Elemente der Matrix  $\varphi$  Funktionen von  $q'$  und  $Q'$ , wo  $q'$  und  $Q'$  irgend zwei Werte (Hauptachsen) der beiden Operatoren  $q$  und  $Q$  sind <sup>(1)</sup>. Diese Grösse  $\varphi(q', Q')$  hat nun nach Dirac und Jordan eine einfache physikalische Bedeutung:  $|\varphi(q', Q')|^2$  stellt die Wahrscheinlichkeit (bezw. Dichte der Wahrscheinlichkeit) dafür dar, dass bei vorgegebenem  $Q'$  die Variable  $q'$  einen gegebenen Wert annimmt (bezw. in ein gegebenes Intervall  $\Delta q'$  fällt). Man nennt  $\varphi$  Wahrscheinlichkeitsamplitude. Die Schrödingersche Wellenfunktion ist ein spezieller Fall, und zwar die Amplitude, die zu den Operatoren  $q$  und  $H(q, \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q})$  gehört, wo  $H(q, p)$  die Hamiltonsche Funktion ist; bezeichnet man die Hauptachsen des letzteren, wie üblich, mit  $W$ , so ist  $|\varphi(q', W)|^2$  die Dichte der Wahrscheinlichkeit dafür, dass bei gegebener Energie die Koordinate  $q'$  in ein gegebenes Intervall  $\Delta q'$  fällt.

Wir wollen nicht auf die weitere Ausgestaltung dieses Formalismus eingehen, sondern die Frage stellen, welche empirischen Belege man für diese Auffassung hat. Da sind es vor allem die atomaren Stoßvorgänge, die fast zwangsläufig dazu führen, dass Quadrat des Betrages der Schrödingerschen Wellenfunktion  $|\varphi(q', W)|^2$  als Teilchenzahl zu

(<sup>1</sup>)  $q'$  und  $Q'$  können mehrdimensionale Bereiche durchlaufen.

deuten. Hat man z.B. den von Rutherford zuerst untersuchten Fall, wo ein Strahl von  $\alpha$ -Teilchen gegen schwere Atomkerne stösst, so entspricht dem eine ebene  $\varphi$ -Welle, die an dem Kern (vermöge der Coulombschen Wechselwirkung zwischen den Ladungen) gebeugt und in eine Kugelwelle verwandelt wird. Wentzel und Oppenheimer haben gezeigt, dass man tatsächlich die Rutherfordsche Formel für die Anzahl der zerstreuten Teilchen bekommt, wenn man die Intensität der Schrödinger-Welle als Mass der Wahrscheinlichkeit annimmt. Man kann auch für kompliziertere Atome die Wahrscheinlichkeiten von Anregung und Jonisation berechnen und erhält die bekannten qualitativen Gesetze, die von Franck und Hertz zuerst experimentell erforscht worden sind und eine der sichersten Stützen der ganzen Quantentheorie bilden. Elsasser hat ferner die Bremsung von  $\alpha$ -Teilchen nach diese Methode untersucht und zeigen können, dass die bekannte klassische Theorie von Bohr in gewissem Umfange zu recht besteht.

Eine besonders wichtige Anwendung dieser wellenmechanischen Stosstheorie hat neuerdings Dirac gemacht, indem er die optische Dispersionsformel mit Strahlungsdämpfung ableitete. Er betrachtet den Zerstreuungsvorgang des Lichts an Atomen als Stoss von Lichtquanten gegen die Atome. Dabei genügt es, dem Atom zwei stationäre Zustände zuzuordnen: einen oberen, bei dem das Lichtquantum gebunden, einen unteren, bei dem es frei ist; in letzterem Zustand steht dem Lichtquant noch ein Kontinuum von Energiewerten zur Verfügung. Dieses einfache Modell genügt zur Ableitung der Dispersionsformel, wobei die Dämpfungskonstante (Linienbreite) durch die Koppelung von Atom und Lichtquant ausgedrückt wird. Auch die Wienschen Versuche über das Abklingen des Leuchtens von Kanalstrahlen lassen sich so deuten, wobei dieselbe Dämpfungskonstante auftritt. Eine genauere Untersuchung, wie diese von den Eigenschaften des Atoms und der betrachteten Spektrallinie abhängt, steht noch aus.

Alle diese Ergebnisse bestätigen mit grosser Eindringlichkeit die statistische Grundauffassung der Quantenme-

chanik. Die in der klassischen Physik immer anerkannte prinzipielle Determiniertheit der Naturvorgänge muss aufgegeben werden. Der innere Grund hierfür liegt in dem Dualismus von Wellen und Corpuskeln, den man so formulieren kann: Zur Beschreibung der Naturvorgänge sind kontinuierliche und diskontinuierliche Elemente notwendig. Das Auftreten der letzteren (Corpuskeln, Quantensprünge) ist nur statistisch bedingt; die Wahrscheinlichkeit des Auftretens aber breitet sich kontinuierlich nach Art von Wellen aus, die Gesetzen von ähnlicher Form gehorchen, wie die Kausalgesetze der klassischen Physik.



# Zur Elektronentheorie der Metalle und des Volta-Effektes nach der Fermi'schen Statistik

von

A. Sommerfeld – München

## I. EINLEITENDES ÜBER DAS ELEKTRONENGAS UND SEINE STATISTIK.

Eine Deutung des elektrischen Stromes in Leitern durch Konvektion elektrischer Partikeln — in Anschluss an die Vorstellungen bei der Elektrolyse — drängte sich auf, noch bevor es eine eigentliche Elektronentheorie gab. Sie wurde von Wilhelm Weber, Giese, Schuster u. a. aufgestellt und dann namentlich von Riecke und Drude ausgebaut. Ihr Haupterfolg war die Ableitung des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes durch Drude und eine wenigstens qualitative Erklärung der thermoelektrischen Erscheinungen. Aber die genauere statistische Darstellung, die H. A. Lorentz <sup>(1)</sup> von der Drude'schen Theorie gab, lieferte einen etwa um 30 % zu kleinen Wert für den Zahlencoeffizienten im Wiedemann-Franz'schen Gesetz und zwang z. B. beim Thomson-Effekt zu ziemlich willkürlichen Annahmen über die Temperatur-Abhängigkeit der Elektronendichte im Metall. Gegenüber dem fundamentalen Problem der Kontaktpotentiale und der Volta'schen Spannungsreihe erwies sich die Theorie als hilflos. Es kam die Schwierigkeit hinzu, dass bei Anwendung der klassischen Gleichverteilung der Energie die Elektronen einen merklichen Beitrag zur spezifischen Wärme der Metalle

---

(1) H. A. LORENTZ – Amsterdamer Akademie, Januar u. März 1905 – „Theory of elektrons“, Teubner 1909, pg. 63 bis 67 und pg. 266 bis 273.

liefern müssten, was mit der Beobachtung im Widerspruch stand. Deshalb ist die Idee des « Elektronengases » im Metall während der letzten zwanzig Jahre mehr und mehr in Misskredit gekommen.

Indessen stehen und fallen diese Schwierigkeiten mit der *klassischen* (Boltzmann'schen) *Form der Statistik*. Die neueste Entwicklung der Quantentheorie hat zu Gegenanschlüssen gegen diese Statistik geführt, zunächst von Bose und Einstein <sup>(1)</sup>, welche eine neue Methode der Abzählung für die der Statistik zu Grunde zu legenden gleichwahrscheinlichen Fälle einführten. Während in der klassischen Statistik der *Zustand* wahrscheinlichkeitsmässig (durch Würfeln oder Losen) bestimmt wird, der der einzelnen *Corpuskel* (Molekel, Elektron) beizulegen ist, wird in der neuen Statistik die *Zahl der Corpuskeln* wahrscheinlichkeitsmässig festgelegt, die auf den einzelnen *Zustand* fallen soll. In der klassischen Statistik werden also die *Zustände* als gleichwahrscheinlich behandelt, in der neuen Statistik ihre *Belegungszahlen* z. B.  $n_0$  für den Grundzustand von der Energie Null,  $n_1$  für den nächst höheren Zustand,  $n_k$  für den  $k^{\text{ten}}$  Quantenzustand. Ein anderer, wenn auch weniger tief greifender Gegensatz besteht darin, dass man in der klassischen Statistik schliesslich zur Grenze beliebig kleiner Zustandsbereiche übergehen kann, während in der neuen Statistik die Grösse der « Elementarzelle » quantenmässig durch das Planck'sche  $h$  gegeben ist. Einstein und später Schrödinger weisen darauf hin, dass die neue Statistik dem Standpunkte der Wellenmechanik entspricht, wonach jeder Quantenzustand durch eine Eigenfunktion des betrachteten Raumes ersetzt wird.

Eine neue Wendung erhielten die statistischen Fragen, als sie von E. Fermi <sup>(2)</sup> mit dem Pauli'schen Prinzip verk-

<sup>(1)</sup> Bose - « FS. f. Phys. », 26, 178, 1924 - « A. Einstein, Preuss. Akad. Sitz. », Ber. 1924, Nr XXII; 1925, Nr I und III.

<sup>(2)</sup> E. FERMI - Zur Quantelung des idealen einatomigen Gases. « Zeitsch. f. Phys. », 36, 902, 1996 - Vgl. auch A. Dirac. « Proc. R. Soc. », 112, 661, 1926.

nüpft wurden. Dieses Prinzip besagt, zunächst für das einzelne Atom, dass jeder vollständig definierte Quantenzustand höchstens von *einem* Elektron innegehabt werden kann. Pauli konnte zeigen, dass die Systematik der komplexen Spektren von diesem Prinzip beherrscht wird. Der Umstand, dass die Systematik der Atomspektren sich in den Bandenspektren der Molekeln wiederfindet (Mecke, Mulliken), weist sodann darauf hin, dass das Pauli'sche Prinzip auch für die Gesamtheit der in einem Molekül vereinigten Elektronen gilt. Fermi hat nun den kühnen Schritt getan, das Pauli'sche Prinzip auf die Gesamtheit der Molekeln eines Gases zu übertragen: so wie die Elektronen im Atom von einander wissen und sich in die vorhandenen Quantenzustände teilen sollen, so fordert die Fermi'sche Statistik, dass auch die sämtlichen Molekeln eines ausgedehnten Gases sich auf die möglichen Quantenzustände der kinetischen und weiterhin der potentiellen Energie vereinbaren. Wie das zugeht, bleibt völlig undurchsichtig. Aber die Konsequenzen dieses Postulates müssen durchgedacht werden.

Fermi zeigte zunächst, dass aus seiner Statistik ein ganz bestimmtes Gesetz für die « Entartung » einatomiger idealer Gase folgt, ein Gesetz, das merkwürdiger Weise in der umgekehrten Richtung liegt, als die aus der Einstein-Bose'schen Statistik folgende Entartung: Während nach Einsteln bei tiefen Temperaturen der Druck *niedriger* sein soll als nach der Gleichung des vollkommenen Gases, wird er nach Fermi *höher*. Bei Fermi giebt es eine Nullpunkts-Energie und einen Nullpunkts-Druck. Der Grund hierfür ist leicht einzusehen: Auch beim absoluten Nullpunkt gilt das Pauli-Verbot, wonach nicht mehr als ein Atom die Energie Null haben darf; die Atome sind also in ihrer überwiegenden Mehrzahl gezwungen, sich in höheren Zuständen aufzuhalten, also in Zuständen, denen nicht nur Energie, sondern auch Bewegungsgrösse zukommt. Das Gas muss also selbst beim absoluten Nullpunkt und in der Nähe desselben eine Energie  $E_0$  und einen Druck  $p_0$  besitzen. Die nebenstehende Figur zeigt in der punktierten Linie die Energie des vollkommenen



Gases, als Funktion der Temperatur, in der ausgezogenen diejenige des entarteten Gases nach Fermi. (Nach Einstein dagegen müssten sich die Verhältnisse in der Nähe des absoluten Nullpunktes eigentümlich komplizieren durch Auftreten eines Zweiphasen-Gleichgewichtes zwischen den Atomen mit der Energie Null und denjenigen mit Energien grösser Null).

Eine starke Stütze hat die Fermi'sche Statistik neuerdings erhalten durch eine Untersuchung von Pauli <sup>(1)</sup> auf dem Gebiete des Magnetismus. Es handelt sich um den schwachen (residuellen) und temperatur-unabhängigen Paramagnetismus der Metalle, insbesondere der Alkalien. Das Curie'sche Gesetz, das sich bei den Gasen Sauerstoff und Stickoxyd sowie bei den paramagnetischen Salzen bewährt hat und durch Langevin auf's Schönste begründet ist, verlangt bekanntlich eine systematische Zunahme der Magnetisierung mit abnehmender Temperatur; und die Atomphysik lässt erwarten, dass die dem Paramagnetismus zugrunde liegenden magnetischen Momente der Atome eine gewisse Einheit, das sog. Bohr'sche Magneton, nicht unterschreiten. Infolgedessen war der temperatur-unabhängige und abnorm schwache Paramagnetismus der Metalle bisher ein völliges Rätsel.

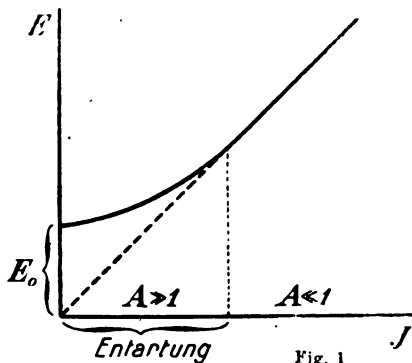
Pauli geht bei der Lösung dieses Rätsels von der alten Vorstellung des Elektronengases aus, behandelt dessen Zustandsverteilung aber nicht nach der klassischen, sondern nach der Fermi'schen Statistik. Dabei zeigt sich sofort: *das Elektronengas ist schon bei gewöhnlichen Temperaturen vollkommen entartet*. Der Grund liegt in der ausserordentlich kleinen Masse  $m$  des Elektrons. In dem allgemeinen Entartungs-Kriterium für ein beliebiges Gas vom Molekulargewicht  $m$  kommt nämlich die charakteristische Grösse  $2\pi m k T$  vor ( $k$  = Boltzmann'sche Constante,  $T$  = absolute

---

(1) W. PAULI - Über Gasentartung und Paramagnetismus «Zeitschr. f. Phys.», 41, 81, 1927 - Vgl. auch A. Dirac, «Proc. R. Soc.», 112, 661, 1926.

Temperatur). Wenn also Heliumgas ( $m = 4$ ), wie Fermi nachrechnet, bei  $T = 5^\circ$  abs. eine merkliche Entartung zeigt, so muss das Elektronengas ( $m = 1/1800$ ) den gleichen Grad von Entartung schon bei  $T = 1800 \cdot 4 \cdot 5^\circ = 36000^\circ$  zeigen. Bei Zimmertemperatur,  $T = 300^\circ$ , ist dieses Gas also vollkommen entartet. Ausser von der Temperatur hängt das Eintreten der Entartung natürlich auch von der Dichte ab, in dem Sinne,

dass grosse Dichte ebenso wie niedrige Temperatur die Entartung begünstigt. Die Dichte des Elektronengases kann man dadurch abschätzen, dass man mit Pauli in erster Näherung annimmt: jedes Metallatom, insbesondere jedes Alkaliatom, gibt sein Valenzelektron frei; die Elek-



tronenzahl in der Raumeinheit wird dann gleich der Atomzahl. Pauli berechnet auf diesem Wege den Paramagnetismus der Alkalien in bester Übereinstimmung mit dem Experiment. Und zwar rührt das dem beobachteten Paramagnetismus zugrunde liegende elementare magnetische Moment von den *Elektronen*, nicht von den *Metall-Atomen* her. Denn das Elektron ist selbst ein Magnet (« Hypothese des « spinning electron » von Uhlenbeck und Goudsmit, welche ihrerseits durch die Pauli'sche Rechnung bestätigt wird). Die Temperatur-Unabhängigkeit des Paramagnetismus der Metalle erklärt sich daraus, dass wie Fig. 1 veranschaulicht, im Entartungsgebiet alle Eigenschaften in erster Näherung temperatur-unabhängig werden. Den relativ kleinen Betrag des Paramagnetismus versteht man daraus, dass gleichzeitig alle tieferen Energie-Niveaus voll besetzt sind, was für die Elektronenmagnete eine gegenseitige Compensierung von positivem und negativem Magnetismus, also einen kleinen restierenden Gesamt Magnetismus, mit sich bringt.

Auf Grund dieser Pauli'schen Darlegungen können wir nun sofort die eingangs erwähnte Schwierigkeit beseitigen, betreffend die spezifische Wärme der freien Elektronen: Da das Elektronengas entartet ist, wird seine innere Energie in erster Näherung unabhängig von der Temperatur, seine spezifische Wärme also gleich Null. Rechnet man in zweiter Näherung, berücksichtigt also den schwachen Anstieg der Energiecurve im entarteten Gebiet, so ergibt sich eine mit  $T$  allmählich anwachsende spezifische Wärme, welche aber für Zimmer-Temperatur und pro Mol des Metalles gerechnet, nur etwa  $R/100$  betragen würde — nach der klassischen Statistik würde sie dagegen bekanntlich  $\frac{3}{2} R$  sein, wo  $R$  die universelle Gaskonstante bedeutet. Letzterer Betrag ist mit den Beobachtungen über die spezifische Wärme unvereinbar; der Betrag  $R/100$  dagegen ist durchaus zulässig.

Der wichtigste Unterschied zwischen der neuen und der klassischen Statistik besteht aber darin, wie die mittlere Geschwindigkeit mit der Temperatur zusammenhängt. Während in der klassischen Statistik des idealen Gases bekanntlich das Quadrat der mittleren Geschwindigkeit proportional der absoluten Temperatur ist, wird in der neuen Statistik, wie Fig 1 unmittelbar zeigt, die mittlere Geschwindigkeit *temperatur-unabhängig*. Dabei wird man diese Geschwindigkeit in erster Näherung so definieren, dass man die von Fermi berechnete Energie  $E_0$  gleich  $\frac{m}{2} v^2$  setzt. Für  $v$  ergibt sich so:

$$(1) \quad v = \sqrt{\frac{3}{5}} \frac{h}{m} \left( \frac{3n}{4\pi} \right)^{1/3}.$$

Nun ist  $\lambda = h/mv$  die der Geschwindigkeit  $v$  zugeordnete de Broglie'sche Wellenlänge. Als « mittlere de Broglie'sche Wellenlänge » wollen wir definieren, indem wir noch  $n = 1/a^3$  setzen:

$$(2) \quad \lambda = \left( \frac{4\pi}{3n} \right)^{1/3}, \quad \lambda^3 = \frac{4\pi}{3} a^3.$$

*Der Cubus der mittleren de Broglie'schen Wellenlänge ist also gleich der Kugel vom Radius  $a$ . Dabei bedeutet  $a^3$  das durchschnittliche Volumen, das einem Elektron und daher — nach unserer Annahme — auch einem Metallatom zukommt;  $a$  selbst kann mithin als Seitenlänge des Metallatom-Gitters aufgefasst werden. Da letzere bekanntlich von der Größenordnung der  $\overset{\circ}{A}$ -Einheit ist, so wird auch  $\lambda$  von derselben Größenordnung. Die de Broglie-Wellen, welche der Bewegung des Elektronengases entsprechen, sind also vom Charakter der Röntgenwellen und temperatur-unabhängig. Von da aus begreift man, dass die neue Statistik des Elektronengases grundverschieden wird von der klassischen Statistik.*

## II. ELEKTRISCHE UND WÄRMELEITUNG. WIEDEMANN-FRANZ'SCHES GESETZ.

Zunächst einige Worte über die mathematische Methode, die der von Lorentz l. c. nachgebildet ist. Bedeuten  $\xi, \eta, \zeta$  die Componenten der Geschwindigkeit  $v$  eines Elektrons und  $f(\xi, \eta, \zeta)$  die Geschwindigkeits-Verteilung derart, dass  $f(\xi, \eta, \zeta) d\omega$  die Zahl der Elektronen in der Volumeinheit ist, die auf den Geschwindigkeitsbereich  $d\omega$  zwischen  $\xi$  und  $\xi + d\xi$ ,  $\eta$  und  $\eta + d\eta$ ,  $\zeta$  und  $\zeta + d\zeta$  kommen, so gilt unter der Wirkung eines elektrischen Feldes  $F$  in der  $x$ -Richtung oder beim Vorhandensein eines Temperaturgefälles bez. eines Dichte-Unterschiedes in der  $x$ -Richtung:

$$(3) \quad f(\xi, \eta, \zeta) = f_0 + \xi \chi;$$

$f_0$  bedeutet die normale Geschwindigkeitsverteilung ohne Feld bez. ohne Temperaturgefälle und ist daher kugelsymmetrisch, d. h. nur von  $v = \sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}$  abhängig. Dasselbe gilt in erster Näherung von dem Störungs-Bestandteil. Aus der Betrachtung der Zusammenstöße der freien Elektronen mit den als ruhend gedachten Metallatomen ergibt sich

$$(4) \quad \chi = -\frac{l}{v} \left( \frac{eF}{m} \frac{1}{v} \frac{\partial f_0}{\partial v} + \frac{\partial f_0}{\partial x} \right)$$

$l$  ist die freie Weglänge der Elektronen, also eine Grösse umgekehrt proportional dem Wirkungs-Querschnitt der Metallatome. Während nun Lorentz mit der *Maxwell'schen Verteilung*

$$(5) \quad f_0 = A e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}, \quad \varepsilon = \frac{m}{2} v^2$$

rechnet, haben wir für  $f_0$  die *Fermi'sche Verteilung* (6) zu benutzen (das entsprechende Einstein'sche Gesetz, bei dem  $+1$  im Nenner von (6) durch  $-1$  zu ersetzen wäre, kommt für das entartete Elektronengas nicht in Frage, weil nach diesem Gesetz, vgl. oben, Entartung gleichbedeutend wäre mit Ausfallen der Elektronen):

$$(6) \quad f_0 = \frac{1}{\frac{1}{A} e^{\frac{\varepsilon}{kT}} + 1}$$

Für  $A \ll 1$  geht (6) in (5) über weil dann die 1 im Nenner von (6) vernachlässigt werden kann. Für  $A \gg 1$  dagegen ist  $f_0$  in weiten Grenzen, nämlich für alle werte  $\varepsilon < kT \log A$ , konstant gleich 1, also von der Maxwell'schen Verteilung völlig verschieden. Wir haben stets mit  $A \gg 1$  (Entartung) zu rechnen; den Grenzfall  $A \ll 1$  werden wir nur deshalb daneben berücksichtigen, um auf diese Weise auch die Ergebnisse der klassischen Statistik zur Hand zu haben. Die thermodynamische Bedeutung von  $A$  ist übrigens, wie Pauli gezeigt hat,

$$(7) \quad \log A = -\frac{\mu}{kT}$$

wo  $\mu$  in Gibbs'scher Bezeichnung das thermodynamische Potential, für die Masseneinheit des Elektrons genommen, bedeutet.

Der elektrische Strom  $J$  bez. der Energiestrom  $W$ , d. h. die durch den Querschnitt 1 in der Zeit 1 transportierte elektrische Ladung bez. kinetische Energie der Elektronen drücken sich nun durch die Verteilungsfunktion  $f$  folgen-

dermassen aus:

$$(8) \quad J = e \int \xi f d\Omega, \quad W = \frac{m}{2} \int \xi v^2 f d\Omega$$

Ferner berechnen wir die Elektronenzahl  $n$  in der Volumeneinheit durch die Formel:

$$(9) \quad n = \int f d\Omega = \int f_0 d\Omega$$

Wir haben in (8) und (9)  $d\Omega$  statt des früheren  $d\omega = d\xi d\eta d\zeta$  geschrieben, um anzudeuten, dass wir  $d\Omega$  als Phasenelement des sog.  $J$  Impulsraumes (statt des Geschwindigkeitsraumes) und zwar in Einheiten von  $h^3$  messen wollen

$$(10) \quad d\Omega = 4\pi \left(\frac{m}{h}\right)^3 v^2 dv$$

#### A. Elektrische Leitung.

Den Fall der reinen elektrischen Leitung erhalten wir, wenn wir in (2) setzen

$$\frac{\partial f_0}{\partial x} = 0, \quad \text{also} \quad \frac{\partial A}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial x} = 0$$

und auch die Feldstärke  $F$  als von  $x$  unabhängig behandeln. Für die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$ , nämlich das Verhältnis  $J/F$  erhält man aus (8) und (9) in den beiden Grenzfällen  $A \ll 1$  und  $A \gg 1$ :

$$\begin{array}{l|l} A \ll 1 & A \gg 1 \\ \sigma = \frac{4}{3} \frac{e^2 l n}{\sqrt{2\pi m k T}} & \sigma = \frac{4\pi}{3} \frac{e^2 l}{h} \left(\frac{3n}{4\pi}\right)^{1/3} = \frac{4\pi}{3} \frac{e^2 l}{h \lambda^2} \end{array}$$

Der erste Grenzfall (keine Entartung, ideales Gas) entspricht der klassischen Statistik; der betreffende Wert von  $\sigma$  stimmt daher mit dem Lorentz'schen (und im Wesentlichen mit dem Drude'schen) Wert überein. Der zweite Grenzfall (völlige Entartung) liefert einen Wert von  $\sigma$ , der wesentlich von jenem abweicht: Das Auftreten von  $h$  zeigt seinen quantentheoretischen Ursprung, die Abhängigkeit von

der Elektronendichte  $n$  ist verschieden und wird am einfachsten durch die mittlere de Broglie'sche Wellenlänge  $\lambda$  (vgl. Gl. (2)) dargestellt; die explizite Abhängigkeit von  $T$  ist verschwunden. Letzteres muss zunächst befremden, denn erfahrungsgemäss wächst  $\frac{1}{\sigma}$  (der reciproke Widerstand) mit  $T$  linear an, bei einzelnen Metallen sogar ungefähr proportional mit  $T$ . Aber einerseits ist diese Proportionalität sicher kein exaktes Naturgesetz. Andererseits ist unsere freie Weglänge  $l$  wegen der in unseren Ansatz vernachlässigten Temperatur-Bewegung der Metallatome sicher noch temperatur-abhängig. Wir nehmen also an, dass das Vorkommen von  $l$  in unserer Formel für die Temperatur-Abhängigkeit des Widerstandes aufkomme. In einer bekannten Theorie von J. Frenkel <sup>(1)</sup> ist diese Temperatur-Abhängigkeit explizite zum Ausdruck gebracht. Wir möchten darin aber keinen entscheidenden Vorzug gegenüber unserer durch  $l$  vermittelten impliciten Temperaturabhängigkeit sehen.

### B. Thermische Leitung.

Den Fall der reinen Wärmeleitung erhalten wir, wenn wir in (8)  $J = 0$  setzen, daraus den durch die Konzentrationsunterschiede der Elektronen hervorgerufenen Wert von  $F$  berechnen und in die Formel (8) für  $W$  einsetzen. Der Wärmeleitungskoeffizient  $K$  bestimmt sich dann gemäss seiner Definition

$$W = -K \frac{\partial T}{\partial x}$$

in beiden Grenfällen folgendermassen:

$$A \ll 1$$

$$K = \frac{8}{3} \frac{nk^2 T}{\sqrt{2\pi m k T}}$$

$$A \leq 1$$

$K = 0 \dots \dots \dots$  erste Näherung

$$K = \frac{4\pi^3}{9} \frac{lk^2 T}{h} \left( \frac{3n}{4\pi} \right)^{1/3} = \frac{4\pi^3}{9} \frac{lk^2 T}{h \lambda^3}$$

zweite Näherung.

<sup>(1)</sup> F. FRENKEL - « Z. f. Phys. », 29, S. 214, 1924.

Der Wert von  $K$  in klassischen Falle  $A \ll 1$  stimmt natürlich wieder mit dem Lorentz'schen überein. Der Wert  $K = 0$  im entgegengesetzten Grenzfalle scheint zunächst absurd. Man versteht ihn aber sofort auf Grund unserer Figur 1: Wenn das Elektronengas völlig entartet ist, so wird die Energie in erster Näherung unabhängig von der Temperatur; daher bringt ein Temperaturgefälle in erster Näherung keinen Energiestrom mit sich. Wir müssen zu einer zweiten Näherung fortschreiten, um überhaupt einen Wärmestrom und einen Wärmeleitungs-Coeffizienten zu erhalten. Rechnerisch heisst dieses, dass wir  $(\log A)^{-2}$  nicht mehr gegen 1 vernachlässigen. Alsdann finden wir den oben angegebenen endlichen Wert für  $K$ .

### C. Wiedemann-Franz'sches Gesetz.

Nach  $A$  und  $B$  hebt sich aus dem Verhältnis  $K/\sigma$  die weitgehend unbekannte Grösse  $l$  sowie  $n$  bez.  $\lambda$  heraus. Wir haben

$$\begin{array}{ll} A \ll 1 & A \gg 1 \\ \frac{K}{\sigma} = 2 \left( \frac{k}{e} \right)^2 T & \frac{K}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k}{e} \right)^2 T \\ \left( \text{Drude } 3 \left( \frac{k}{e} \right)^2 T \right) & \end{array}$$

In beiden Grenzfällen bestätigen wir die Aussage des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes:  $K/\sigma$  ist universell und proportional der absoluten Temperatur. Der Unterschied liegt nur im Zahlenfaktor: 2 nach der klassischen Theorie (Lorentz),  $\pi^2/3$  für das entartete Gas. Wie schon in der Einleitung bemerkt, stimmt der Lorentz'sche Faktor 2 mit den sehr genauen Beobachtungen von Jäger und Diesselhorst schlechter überein als der Zahlenfaktor 3 in der primitiven Drude'schen Theorie. Unser Faktor  $\pi^2/3$  schliesst sich aber den Beobachtungen noch etwas besser an als der Drude'sche. Aus den Beobachtungen für die zwölf Metalle



Al Cu Ag Au Ni Zn Cd Pb Sn Pt Pd Fe folgt nämlich als Mittelwert für  $T = 273 + 18$

$$\frac{K}{\sigma} \cdot 10^{-10} = 7,11$$

Der theoretische Wert berechnet sich mit  $k = 1,37 \cdot 10^{-16}$ ,  $e = 1,59 \cdot 10^{-20}$  und für denselben Wert von  $T$ :

|                                         |       |         |
|-----------------------------------------|-------|---------|
| Wir                                     | Drude | Lorentz |
| $\frac{K}{\sigma} \cdot 10^{-10} = 7,1$ | 6,3   | 4,2     |

Est is sehr erfreulich, dass die fundamentale Bedeutung des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes in der neuen Statistik wieder in ihr Recht eingesetzt wird.

### III. THOMSON-UND PELTIER-EFFEKT. THERMOELEKTRICITÄT, HALL-EFFEKT.

Die theoretische Behandlung dieser Erscheinungen teilt mit der des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes die Besonderheit, dass sie von der freien Weglänge unabhängig wird.

#### A. Thomson-Effekt.

Wir setzen voraus, dass gleichzeitig ein elektrischer Strom  $F$  und ein Wärmestrom  $W$ , Gl. (8), im Metall fliesse und berechnen die in der Volumeinheit pro Zeithenheit verbleibende Energie

$$(11) \quad Q = FJ - \frac{\partial W}{\partial x}$$

deren erster Teil die an den bewegten Elektronen vom Felde  $F$  geleistete elektrische Arbeit, deren zweiter Teil die vom Wärmestrom fortgeführte Energie bedeutet. Die Energie  $Q$  lässt sich in drei Teile  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $Q_3$  zerlegen, die bez. proportional mit  $J^2$ ,  $J^1$  und  $J^0$  sind:

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3$$

$$Q_1 = \frac{J^2}{\sigma}, \quad Q_2 = -\mu J \frac{\partial T}{\partial x}, \quad Q_3 = \frac{\partial}{\partial x} \left( K \frac{\partial T}{\partial x} \right)$$

$Q_1$  ist die Joule'sche Wärme (spezifischer Widerstand mal Quadrat der Stromstärke),  $Q_3$  erweist sich als die dem betrachteten Gebiet durch Wärmeleitung zugeführte Energie. Uns interessiert der wechselseitige Energiebetrag  $Q_2$ , insbesondere die Grösse  $\mu$ , welche *Thomson-Coeffizient* (auch wohl spezifische Wärme der Elektrizität) heisst. Indem wir (11) nach (3) (4) (6) (7) ausrechnen und die Bestandteile  $Q_1$  und  $Q_3$  fortlassen, finden wir

|                                                                                      |                                                                                                                   |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $A \ll 1$                                                                            | $A \gg 1$                                                                                                         |
| $\mu = \frac{3}{2} \frac{k}{e} T \left( 1 - \frac{2}{3} \frac{d \log n}{dT} \right)$ | $\mu = 0 \dots \dots \dots$ erste Näherung,                                                                       |
|                                                                                      | $\mu = \frac{2\pi^2}{3} \frac{mk^2 \lambda^2}{eh^2} T \left( 1 - \frac{2}{3} T \frac{d \log n}{dT} \right) \dots$ |
|                                                                                      | zweite Näherung.                                                                                                  |

Unser Wert im Falle  $A \ll 1$  ist, wie es sein muss, identisch mit dem von Lorentz auf Grund der klassischen Statistik abgeleiteten. Es ist bekannt, dass dieser Wert zahlenmässig *viel zu gross* ist, es sei denn, dass man ihn durch eine willkürliche Annahme über den Faktor  $\{\}$  herunterdrückt. Abhilfe schafft auch hier die Fermi'sche Statistik. Sie liefert in erster Näherung, nämlich bei Vernachlässigung von  $(\log A)^2$  gegen 1, überhaupt keine Thomsonwärme. In zweiter Näherung gibt sie einen Wert für  $\mu$ , der viel kleiner ist als der klassische. Wir haben nämlich

$$\frac{\mu}{\mu_{kl}} = \frac{2\pi^2}{9} \frac{m \lambda^2}{h^2} kT \sim \frac{1}{300}$$

Bei der Berechnung des Zahlenwertes  $\frac{1}{300}$  wurde  $T$  gleich 300 und  $\lambda =$  gleich  $3 \overset{\circ}{A}$  gesetzt. Die Proportionalität mit  $T$ , die unsere Theorie verlangt, bestätigt sich in den Messungen <sup>(1)</sup> von Borelius und Gunneson teilweise sehr schön, insbesondere bei den Edelmetallen und bei höheren Temperaturen. Ob die Abweichung der Beobachtungswerte,

(1) G. BORELIUS und F. GUNNESON - « Ann. d. Phys. » 65, 520, 1921.

von der Proportionalität, die bei tieferen Temperaturen auftritt, mit unseren  $\left\{ \right\}$ -Faktor zusammenhängt, wollen wir nicht entscheiden. Möglicherweise könnte dieser Faktor auch für das im Allgemeinen negative Vorzeichen des Thomson-Effektes bei *Pb* und *Sn* aufkommen.

In demselben Grade wie der Temperaturanstieg stimmen auch die berechneten und die von Borelius-Gunneson beobachteten Absolutwerte des Thomson-Coeffizienten überein.

Wir kommen also zu dem Ergebnis, dass die Grössenordnung des Thomson-Effektes und seiner Temperatur-Abhängigkeit durch die neue Statistik jedenfalls richtig wiedergegeben wird. Die abnorm hohen Beobachtungswerte bei *As*, *Sb*, *Bi*, die aber immer noch beträchtlich unter dem Werte der klassischen Theorie liegen, fallen jetzt natürlich ganz heraus.

### B. Peltier-Effekt.

Mit dem Thomson-Effekt hängt enge zusammen der *Peltier-Effekt*, d. h. die Wärmetönung  $\Pi$ , die pro Zeiteinheit an der Lötstelle zwischen zwei verschiedenen Metallen 1 und 2 auftritt, wenn sie bei beiderseits gleicher Temperatur von dem Strome 1 durchflossen werden. Wir finden hierfür, von derselben Gl. (11) wie vorher ausgehend:

$$A \ll 1$$

$$\Pi = \frac{k}{e} T \log \frac{n_1}{n_2}$$

$$A \gg 1$$

$$\Pi = 0 \quad \dots \dots \dots \text{erste Näherung}$$

$$\Pi = \frac{2\pi^2}{3} \frac{mk^2 T^2}{eh^2} \left( \lambda_2^2 - \lambda_1^2 \right) \dots$$

zweite Näherung

$\lambda_1$  und  $\lambda_2$  sind die nach Gl. (2) definierten mittleren de Broglie'schen Wellenlängen, die zu den Leitern 1 und 2 gehören. In numerischer Hinsicht ist vom Peltier-Effekt dasselbe zu sagen wie vom Thomson-Effekt. Die neue Formel liefert die richtige Grössenordnung, nämlich einige Hundert Mikrovolt.

Auch die von unserer Theorie geforderte Temperaturabhängigkeit proportional  $T^2$  dürfte im Allgemeinen den vorliegenden Messungen entsprechen.

### C. Thermokraft.

Peltier- und Thomson-Effekt liefern bekanntlich die Energie, welche einen über zwei ungleich temperierte Lötstellen fließenden *Thermostrom* bestreift. Wir wollen aber nicht das Problem der geschlossenen, stromführenden Thermokette, sondern das der offenen betrachten und deren Potentialdifferenz berechnen.  $T'$  und  $T''$  seien die Temperaturen der Lötstellen  $1 \rightarrow 2$  und  $2 \rightarrow 1$ . Anfang  $P$  und Ende  $Q$  der Thermokette mögen die gleiche Temperatur  $T$  haben und aus demselben Material 1 bestehen. Da wir die Kette als stromlos voraussetzen, haben wir wie in II B von der Bedingung  $J = 0$  auszugehen und daraus den Wert von  $F$ , bei wechselnder Temperatur und bei verschiedener Elektronenzahl  $n_1$  und  $n_2$  in den Leitern 1 und 2 zu entnehmen. Von  $F$  gehen wir über zur Potentialdifferenz

$$\Phi = - \int_P^Q F dx$$

Wir erhalten:

$$A \ll 1$$

$$\Phi = \frac{k}{e} \int_{T'}^{T''} \log \frac{n_2}{n_1} dT$$

$$A \gg 1$$

$$\Phi = 0 \dots \dots \dots \text{erste Näherung}$$

$$\Phi = \frac{2\pi^2}{3} \frac{mk^2}{eh^2} \int_{T'}^{T''} (\lambda_2^2 - \lambda_1^2) T dT \dots$$

zweite Näherung

$\lambda_1$  und  $\lambda_2$  sind die den Elektronenzahlen  $n_1$  und  $n_2$  nach Gl. (2) zugeordneten Wellenlängen.

Zwischen der Peltierwärme  $\Pi$  und dem Coefficienten  $\mu$  des Thomson-Effektes einerseits, der Thermodifferenz  $\Phi$  andererseits bestehen bekannte thermodynamische Beziehun-

gen, die von unseren neuen Werten natürlich ebenso befriedigt werden wie von den klassischen.

Für den Fall, dass die Elektronenzahlen  $n$  bez. die ihnen entsprechenden Wellenlängen  $\lambda$  von der Temperatur unabhängig gerechnet werden dürfen, erhalten wir

$$A \ll 1 \quad \left| \quad A \gg 1 \right. \\ \Phi = \frac{k}{e} \log \frac{n_2}{n_1} (T'' - T') \quad \left| \quad \Phi = \frac{\pi^2}{3} \frac{mk^2}{eh^2} (\lambda_2^2 - \lambda_1^2) (T''^2 - T'^2) \right.$$

Nach der alten Theorie sollte also in diesem Falle reine Proportionalität mit der Temperaturdifferenz

$$\vartheta = T'' - T'$$

bestehen, was bekanntlich in Wirklichkeit nicht zutrifft. Die neue Theorie liefert demgegenüber neben dem linearen auch ein quadratisches Glied. Es ist nämlich

$$T''^2 - T'^2 = (T'' - T')(T'' + T') = \vartheta (2T + \vartheta)$$

so dass das Coeffizientenverhältnis des quadratischen zum linearen Gliede gleich wird:

$$\frac{1}{2T'} \sim \frac{1}{550} \quad \text{für } T' = 0^\circ \text{ Celsius.}$$

Dies stimmt sehr gut mit dem Durchschnitt der Beobachtungen <sup>(1)</sup>.

Als Grössenordnung der Thermodifferenz erhält man nach der neuen Formel einige Mikrovolt für ein grad Temperaturdifferenz, was ebenfalls mit der Beobachtung stimmt, wenigstens bei den Edelmetallen — die abnorm hohen Werte bei *Sb*, *Bi* werden dagegen von unserer Theorie nicht wiedergegeben.

#### D. Hall-Effekt.

Für diesen liefert unsere Theorie nichts wesentlich Neues. Zunächst könnte man denken, dass die magnetische Natur

<sup>(1)</sup> Bädecker, Die elektr. Erscheinungen in metallischen Leitern. Sammlung Wissenschaft, Braunschweig 1911.

des Elektrons dabei zu berücksichtigen wäre. Dem ist aber nicht so: da man es nur mit einem homogenen magnetischen Felde zu tun hat, so bleibt das magnetische Moment des Elektrons latent. Die Berechnung des Hall-Effektes kann daher genau nach den von Gans <sup>(1)</sup> gegebenen Richtlinien erfolgen. Man erhält als Hall-Coefficienten für ein sehr schwaches Feld den Wert  $1/en$ , welcher sich von dem Werte der klassischen Theorie nur durch den wenig von 1 verschiedenen Faktor  $\frac{8}{3\pi}$  unterscheidet.

#### IV. RICHARDSON-EFFEKT, VOLTA-DIFFERENZ.

##### A. Richardson-Effekt.

Zum besseren Verständnis des Volta-Effektes empfiehlt es sich, vorher die Emission von Elektronen aus glühenden Metallen zu behandeln.

Nehmen wir an, dass nur solche Elektronen aus dem Metall austreten, welche die (zur x-Axe senkrechte) Oberfläche mit einer Normalgeschwindigkeit  $\xi > \xi_0$  treffen, so ist die Austrittsarbeit

$$W_a = \frac{m}{2} \xi_0^2$$

und der Strom wird pro Flächen- und Zeiteinheit nach (8)

mit  $d\Omega = \left(\frac{m}{h}\right)^3 d\xi d\eta d\zeta$

$$J = e \left(\frac{m}{h}\right)^3 \int_{\xi_0}^{\infty} d\xi \int_{-\infty}^{+\infty} d\eta \int_{-\infty}^{+\infty} d\zeta f_0 ,$$

unter  $f_0$  die Fermi'sche Verteilung (6) verstanden. Ausführung der Integration gibt:

$$J = \frac{2\pi m e}{h^3} \left(kT\right)^2 A e^{-\frac{W_a}{kT}} ,$$

(1) R. GANS – Zur Elektronenbewegung in Metallen. « Ann. d. Phys. », 20, 293, 1906

Daraus folgt in den beiden Grenzfällen

$$\begin{array}{l|l}
 A \ll 1 & A \gg 1 \\
 J = en \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} e^{-\frac{W_a}{kT}} & J = \frac{2\pi em}{h^3} (kT)^2 e^{-\frac{W_a - W_i}{kT}} \\
 & \text{mit} \\
 (12) \quad W_i = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{4\pi}\right)^{1/3} = \frac{h^2}{2m\lambda^2}
 \end{array}$$

Die Formel für  $A \ll 1$  ist die ursprünglich von Richardson gegebene. Die charakteristische Temperaturabhängigkeit  $\sqrt{T}$  entspricht der Annahme, dass die Elektronen im Innern des Metalls ihren vollen Anteil  $\frac{3}{2} kT$  an der Wärme-Energie beanspruchen. Die Formel für  $A \gg 1$  ist die von Laue und Dushman modifizierte Richardson'sche Formel. Der Faktor  $(kT)^2$  lässt sich thermodynamisch dahin deuten, dass die spezifische Wärme der Metallelektronen auch noch im Glühzustande verschwindet was tatsächlich der Fall ist. Die neue Erkenntnis aber, die unsere Ableitung dieser Formel enthält, ist die, dass im Exponenten nicht die äussere Austrittsarbeit  $W_a$  steht, sondern die Differenz zwischen  $W_a$  und einer «inneren Austrittsarbeit»  $W_i$ . Während  $W_a$  die Arbeit bedeutet, die von dem austretenden Elektron *gegen die Anziehungskräfte der positiv geladenen Metall-Atome* oder, wie man auch sagt, *gegen die Bildkraft zu leisten ist*, bedeutet  $W_i$  die Arbeit, welche an dem austretenden Elektron *von dem Druck des Elektronengases* («Nullpunktsdruck») *geleistet wird*. Dieser Druck unterstützt den Austritt der Elektronen. Wenn die äussere Austrittsarbeit fehlen würde — sie schematisirt gewissermassen die Wände, in die das Elektronengas eingeschlossen ist —, so würden die Elektronen, ihrem inneren Drucke folgend, restlos austreten. Unsere Theorie, die sich auf das Innere der Metalle beschränkt, gestattet zwar  $W_i$  vollkommen zu berechnen, vgl. Gl. (12), lässt aber  $W_a$  naturgemäss unbestimmt. Um auch  $W_a$  zu erhalten, müsste man spezielle

Annahmen über die Wechselwirkung zwischen den Metall-Atomen und den Elektronen machen, was wir vermieden haben. Aufgabe einer verfeinerten Theorie wäre es, die Grösse  $W_a$  sowie andererseits die früher eingeführte freie Weglänge  $l$  physikalisch zu interpretieren und mathematisch zu fassen.

### B. Volta-Effekt.

Wenn zwei Metalle 1 und 2, stromlos und gleichtemperiert, an einander grenzen, so berechnet man aus  $J = 0$  (Gl. (8), (3) und (4)) zunächst die elektrische Feldstärke  $F$ , welche an der Grenze der beiden Metalle wegen ungleicher Elektronen-Concentration auftritt, und weiterhin das elektrische Potential

$$\Phi_i = - \int_1^2 F dx.$$

Für dieses ergibt sich in den beiden Grenzfällen

$$A \ll 1$$

$$\Phi_i = \frac{kT}{e} \log \frac{n_1}{n_2}$$

$$A \gg 1$$

$$\Phi_i = \frac{h^2}{2me} \left( \frac{1}{\lambda_1^2} - \frac{1}{\lambda_2^2} \right)$$

Die Formel links entspricht der klassischen Theorie. Setzt man hier für  $n_1$  und  $n_2$  Zahlen ein, die den Atomzahlen der Metalle proportional sind, so ergibt sich ein Wert, der hundert mal kleiner ist als die beobachtete Grösse des Volta-Effektes (einige Volt). Dagegen liefert der Wert rechts die richtige Grössenordnung. Überdies gestattet er, im Gegensatz zum klassischen Wert, zur « Volta-differenz gegen Vacuum » überzugehen. Wir haben zu dem Ende, wenn sich 2 auf das Vacuum bezieht, nur zu setzen  $n_2 = 0$ , also nach Gl. (2)  $\lambda_2 = \infty$ . Dies ergibt

$$(13) \quad \Phi_{i \text{ vac}} = \frac{h^2}{2mc\lambda^2}$$



Der in Gl. (12) gefundene Wert der «inneren Austrittsarbeit» ist also

$$W_i = e \Phi_{i, \text{vac}}$$

$\Phi_i$  stellt aber nur einen Teil der Volta-Differenz dar: Die wirklich beobachtbare Volta-Differenz ist

$$(14) \quad \Phi = \Phi_i - \Phi_a, \quad \Phi_a = e \mathcal{A} W_a,$$

wo  $\mathcal{A} W_a$  die Differenz der äusseren Austrittsarbeiten für die Metalle 1 und 2 bedeutet.

Mit dem Ansatz (14) stimmt, wenigstens in grossen Zügen, die Volta'sche Spannungsreihe überein. Wäre  $\Phi = \Phi_i$ , so müssten die Metalle mit grossem Atomvolumen (Alkalien) am negativen Ende, diejenigen mit kleinem Atomvolumen (Schwermetalle) am positiven Ende stehen. Da nämlich nach Gl. (2)  $\lambda^3$  dem Atomvolumen proportional ist, so würde nach unserer Formel für  $\Phi_i$  z. B. die Volta-Differenz  $K$  gegen *Ag negativ* sein, während sie in Wirklichkeit *positiv* ist. Durch Hinzutreten des Gliedes  $-\Phi_a$  in Gl. (14) wird aber das Vorzeichen gerade umgekehrt und mit der beobachteten Spannungsreihe in Einklang gebracht. Da nämlich nach den Erfahrungen beim Richardson-Effekt jedenfalls  $W_a > W_i$  ist, so wird auch, vom Vorzeichen abgesehen,  $\Phi_a > \Phi_i$ . Dadurch kehrt sich in Gl. (14) und in der Spannungsreihe das Vorzeichen um.

Es ist bemerkenswert, dass in der Volta-Reihe die Aufeinanderfolge der Metalle im wesentlichen proportional geht mit der Aufeinanderfolge der reciproken Atom-Volumina, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist. Darin bedeuten die unter dem Symbol der Elemente stehenden Zahlen das Tausendfache des Verhältnisses  $d/A$  = Dichte durch Atomgewicht, welches dem Atomvolumen umgekehrt proportional ist. Die aus der Spannungsreihe stark herausfallenden Zahlen sind eingeklammert.

|   |    |    |    |    |    |      |    |     |       |    |    |     |     |     |   |
|---|----|----|----|----|----|------|----|-----|-------|----|----|-----|-----|-----|---|
| + | Rb | K  | Na | Pb | Sn | Sb   | Bi | Fe  | Cu    | Ag | Au | Pt  | Cd  | C   | — |
|   | 18 | 22 | 42 | 54 | 61 | (55) | 47 | 140 | (140) | 97 | 98 | 110 | 112 | 190 |   |

Es besteht also in der Tat ein Zusammenhang zwischen

der Stellung der Metalle in der Volta-Reihe und ihrem Atomvolumen oder, wie wir auch sagen können, zwischen dem Potential (13) und der mittleren de Broglie-Wellenlänge  $\lambda$ . Dieser Zusammenhang wird durch unsere Theorie verständlich, wenn wir annehmen, dass  $W_a$  in ähnlicher Weise von  $\lambda$  abhängt wie  $W_i$ .

## V. SCHLUSSBEMERKUNGEN.

Wir haben hier nur einen kleinen Teil des unübersehbaren Gebietes der metallischen Leitung behandelt. Der allgemeine Eindruck, der sich dabei aufdrängt, ist zweifellos der, dass durch die neue Statistik die Widersprüche der alten Theorie behoben und die Erfahrungstatsachen teils quantitativ teils qualitativ richtig wiedergegeben werden.

Die vorstehenden Betrachtungen werden gekennzeichnet durch die Abwesenheit jeder besonderen Hypothese über die Wechselwirkung zwischen den Elektronen und den Metall-Atomresten. Wir haben die primitivsten Vorstellungen der alten Theorie übernommen und sie nur durch das zwangsläufig vorgeschriebene Verfahren der Fermi'schen Statistik in neuer Weise bearbeitet. Durch die Übereinstimmung mit dem Erfahrungsmaterial der Metall-Leitung erhält diese Statistik eine feste empirische Basis.

Der schwache Punkt unserer Betrachtungen ist offenbar die Einführung der freien Weglänge als geometrischer, durch die Configuration des Metallgitters gegebener Grösse. Übrigens lässt sich, wie hier nicht näher begründet werden soll, die Abhängigkeit der freien Weglänge von der Geschwindigkeit der Elektronen ganz allgemein berücksichtigen, ohne dass dadurch die hier mitgetheilten Formeln wesentlich kompliziert werden.

Zur Verfeinerung der Theorie wäre es nötig, die freie Weglänge mehr physikalisch einzuführen, etwa im Sinne der Wellenmechanik, indem man die Streuung der Broglie-Wellen im Gitter der Metall-Atome verfolgt und dabei die

thermische Agitation dieses Gitters sowie die Zusammenstösse der Elektronen untereinander berücksichtigt. Ebenso müsste man, vgl. das Ende von IV A versuchen, die äussere Austrittsarbeit  $W_a$  atomistisch zu fassen. Die zum Teil schlagende Übereinstimmung unserer Ergebnisse mit der Erfahrung lässt wohl keinen Zweifel darüber, dass diese verfeinerte Methode unsere der klassischen Elektronentheorie nachgebildete Rechnungsweise in wesentlichen Punkten bestätigen wird.

---

LORENTZ: Ich erlaube mir zu der Auseinandersetzung, die Prof. Sommerfeld von dieser schönen Theorie gegeben hat, eine kurze Bemerkung zu machen. Es wird angenommen, dass in einem gegebenen Metallstück nur *ein* Elektron in einem bestimmten Zustand, sagen wir in dem Nullzustand, sein kann. Gesetzt nun, wir hätten zwei gleiche Metallstücke, und in jedem derselben ein Elektron in jenem Zustande. Man würde erwarten, dass dann, wenn die beiden Körper durch einfache Zusammenstellung, ohne Aenderung ihrer Zustände, zu einem einzigen vereinigt werden, in diesem *zwei* Elektronen sich in dem Nullzustand befinden werden, und nicht wie angenommen wird, nur eines.

FERMI: Die von Prof. Lorentz erwähnte Schwierigkeit kann, wie mir scheint, durch die folgende Betrachtung beseitigt werden. Es sei ein Gefäss gegeben, das durch eine Wand in zwei gleichen Teilen *A* und *B* getrennt ist. Setzen wir jetzt ein Molekül in einem der Teilräume *A* oder *B*, so kann man seine hin und her Bewegung quantisieren und man findet für seine Geschwindigkeit gewisse Quantenwerte, dessen Dichte vom Volumen des Raumes abhängt, in welchem sich das Molekül hin und her bewegt. Fällt nun die Wand zwischen *A* und *B* so dass der Raum verdoppelt wird, so wird auch die Dichte der Quantenzustände doppel wie früher.

Wir wollen jetzt annehmen, dass in jedem Teil *A* und *B* des Gefässes *N* Moleküle enthalten sind. Ihre Geschwindigkeitsverteilung wird dann durch die Forderung beschränkt, dass jeder Quantenzustand höchstens einmal besetzt werden kann. Fällt

nun die Wand, so wird die Anzahl der Moleküle verdoppelt, da aber auch die Anzahl der Plätze verdoppelt ist, so findet jedes Molekül sein Platz genau wie früher.

Mr. E. H. HALL: If I have understood the formula given by Prof. Sommerfeld for the Peltier effect, his theory does not provide for the occurrence of such an effect at the place where an electric current changes direction within a single metal crystal. Prof. Bridgman discovered a year or two ago that a reversible development of heat is produced by such a change.

SOMMERFELD: Es ist möglich, dass der von Bridgman entdeckte Peltier-Effekt in den neuen Formeln enthalten ist, wenn man sie auf anisotrope Medien ausdehnen kann. Es würde sich um die Superposition zweier Peltier-Effekte gegen Vakuum handeln. Dabei möchte ich betonen, dass man in der neuen Theorie von einem « absoluten » Peltier-Effekt gegen Vakuum sprechen kann, was in der alten Theorie wegen der logarithmischen Abhängigkeit unmöglich war.

FERMI: Ich möchte zur Arbeit des Herrn Prof. Sommerfeld bemerken, dass ich selbst eine Arbeit angefangen habe über deren Ergebnis ich kurz berichten will. Es handelt sich nämlich um die Berechnung der Verdampfungsenergie eines Metalles. Als Model für das Metall wird ein Jonengitter angenommen wo die Elektronen sich wie die Moleküle eines Gases bewegen. Dieses Gas wird natürlich mit der neuen Statistik anstatt der alten berechnet. Man findet dann, dass die Elektronen in der Nähe der positiven Ionen sich etwas zusammendrängen, sodass man die Theorie des Metalles ungefähr auf dieselbe Grundlage setzt wie die Debye'sche starker Elektrolyte. Als direktes Ergebnis der Theorie kann man die Energie berechnen, die nötig ist, um das Metall in Ionen und Elektronen zu trennen. Da man aber die Energie kennt welche frei wird, wenn man ein Elektron und ein Ion zu einem neutralen Atom vereinigt, kann man daraus auch die Energie entnehmen, welche nötig ist um ein neutrales Atom vom Metall zu entfernen, d.h. die Verdampfungsenergie. Die numerischen Rechnungen sind noch nicht vollständig fertig. Doch kann man jetzt schon sagen, dass aus dieser Theorie die Größenordnung der Verdampfungsenergie richtig heraus kommt.

PLANCK: Die Bemerkung des Herrn Lorentz über die Schwierigkeit bei der Anwendung der Fermi'schen Statistik auf zwei von einander unabhängige Metallstücke scheint mir ein Beweis dafür zu sein, dass man nicht die Zustände eines einzelnen Elektrons quantisieren darf, sondern nur die Zustände des ganzen Elektrogases.

Mr. RICHARDSON: I would point out that the formulae of Prof. Sommerfeld were apparently designed for an isotropic substance and would require some slight modifications for the case of a crystal. In this case the mean free path would be different in different directions and would give rise to a Peltier effect at a place where the current changed direction, of the kind which had been found by Bridgman.

M. CORBINO: Tout en admettant les difficultés de principe je voudrais que, de même qu'on a fait pour les autres théories, on puisse trouver les conséquences de la nouvelle théorie surtout dans les champs plus délicats des phénomènes galvano-thermomagnétiques. Pour les autres phénomènes les différentes théories sont assez satisfaisantes, si l'on fait abstraction de la chaleur spécifique. Si nous passons aux phénomènes galvano-thermomagnétiques alors les difficultés sont très grandes. M. Gans a appliqué la théorie de Lorentz à l'action du champ magnétique. Ainsi il est possible expliquer l'existence du phénomène de Nernst, qu'avec la théorie de Drude il était impossible d'expliquer sans la présence de deux qualités d'électrons. Mais dans le cas des phénomènes thermo-magnétiques, le signe ne va pas bien; et, tandis que pour le phénomène de Hall l'exception regarde seulement deux ou trois métaux, pour le phénomène thermo-magnétique ce sont seulement deux ou trois les métaux indiqués et précisément l'or, l'argent et le cuivre. Il faut déclarer que, en dépit de la simplicité apparente du problème des métaux, nous savons beaucoup de choses au sujet de la conductibilité de l'électricité à travers les gaz, beaucoup d'autres choses sur la conductibilité de l'électricité à travers les électrolytes, mais bien peu pour ce qui concerne les métaux. Il est fâcheux de penser cela après tant de temps qu'on considère le problème, mais, aussi selon le magnifique volume qui vient de paraître sur la conductibilité des métaux (Congrès Solvay des Physiciens) nous devons

nous convaincre que cette branche de la science physique est très peu avancée auprès des autres.

FRENKEL: Die Fermi'sche Statistik wurde ursprünglich auf ein neutrales Gas angewandt, dessen Teilchen gar keine Wechselkräfte erfahren.

Es ist deshalb höchst merkwürdig, dass sie bei Anwendung auf ein Elektronengas auf Geschwindigkeiten führt von genau derselben Grössenordnung die ich in meine Theorie der Leitfähigkeit durch Betrachtung der Wechselwirkungskräfte zwischen Ionen und Elektronen erhalten hatte.

Es sei noch bemerkt, dass in der Sommerfeld'schen Theorie diese Geschwindigkeit sich einfach aus der Zahl der Elektronen pro Volumeinheit bestimmt wird, wofür ich denselben Ansatz gemacht habe (Zahl der Elektronen gleich der Zahl der Atomen).

Es folgt nun aus der Sommerfeld'schen Theorie ebenso wie aus meiner, dass die Länge der de Broglie'schen Wellen, welche die Bewegung der einzelnen Atome charakterisieren, von der Grössenordnung der Atomabständen ist.

Diese Wellen müssen sich deshalb in einem Metallkörper wie Röntgenwellen fortpflanzen. Nun ist aber die Streuung der Röntgenwellen für gewöhnliche Temperaturen von der Temperatur praktisch unabhängig. Dasselbe gilt selbstverständlich für ihren scheinbaren (durch die Streuung bedingten) Absorptionskoeffizient, der dem reziproken Wert der freien Weglänge gleich sein muss.

Da nun in der Formel die Herr Sommerfeld für die elektrische Leitfähigkeit angegeben hat, die Temperatur explizite nicht auftritt, sollte die Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen von der Temperatur unabhängig sein, was der Erfahrung widerspricht.



## Sugli invarianti adiabatici

T. Levi-Civita - Roma

Dei sistemi canonici

$$\frac{dp_i}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad \frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

la cui funzione caratteristica  $H$ , indipendente da  $t$ , contenga dei parametri  $a$  lentamente variabili, si conoscono due tipi particolarmente cospicui di invarianti adiabatici:

1° (Teorema di Gibbs-Hertz). Il volume  $V$  racchiuso, nello spazio delle fasi, da una generica varietà isoenergetica

$$H = E \quad (E \text{ costante}),$$

il quale spetta ai sistemi quasi ergodici; sistemi che non ammettono, oltre  $H = E$ , altri integrali uniformi (cfr. per es. nn. 3-5 del presente scritto).

2° (Teorema del Burgers). Gli  $n$  integrali ciclici del Sommerfeld

$$J_i = \oint p_i dq_i \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

i quali sono invarianti adiabatici per i sistemi (dello Stäckel) integrabili mediante separazione delle variabili, nonchè dotati complessivamente di  $n$  integrali (quadratici nelle  $p$ ).

Abbiamo qui due casi estremi, corrispondenti rispettivamente al minimo (cioè uno) e, in certo senso, al massimo (cioè  $n$ ) di integrali uniformi nelle condizioni supposte.

Nessun risultato altrettanto preciso era stato, per quanto



mi consta, conseguito circa i casi intermedi, cioè per i sistemi canonici i quali posseggono, oltre ad  $H = E$ , un certo numero, diciamo  $m$ , di integrali uniformi (indipendenti).

$$F_r = c_r \quad (r = 1, 2, \dots, m).$$

Anzi il Fermi aveva fatto rilevare (n. 7) che non è accettabile, almeno in generale, quella definizione di variazione adiabatica delle costanti  $E$  e  $c_r$ , che parrebbe la più spontanea in base ai soli principî della meccanica statistica, prendendo norma dal caso quasi ergodico.

Mi propongo di mostrare (nn. 8-15) come, nell'ipotesi che gli  $m$  integrali  $F_r$  siano in involuzione tra loro, i metodi classici della meccanica analitica, e in particolare la considerazione, che risale al Morera, di certi sistemi associati ai differenziali totali suggeriscono un criterio diverso (anch'esso del resto ispirato da stretta analogia col caso quasi ergodico) per impostare il legame adiabatico (fra le variazioni delle  $E$ ,  $c_r$  e quelle dei parametri  $a$ ) in modo che riescano automaticamente soddisfatte le condizioni di integrabilità. Se ne desume (n. 14) la *esistenza di  $m + 1$  invarianti adiabatici, costruibili mediante quadrature*. In questa proposizione rientra (n. 16) il teorema del Burgers come un caso molto particolare. Non solo, ma la nuova dimostrazione dell'invarianza adiabatica degli integrali  $J_i$  cui si perviene in tal guisa abbraccia senza riserve anche quei casi di parziale o totale commensurabilità (di certi periodi) pei quali le dimostrazioni dirette richiedevano invece, come è ben noto, discussioni complementari minuziose e svariati sussidi analitici.

In fine ho fugacemente segnalate ulteriori applicazioni e possibili estensioni (n. 17).

1. *Le recenti teorie dell'atomo e i loro schemi.* — Secondo le leggi della meccanica classica i movimenti che un sistema (olonomo) con  $n$  gradi di libertà può assumere in date condizioni di sollecitazione dipendono in modo continuo da  $2n$  costanti (condizioni iniziali) suscettibili di assumere (in un certo campo) tutti i possibili valori (di quel campo).

Niels Bohr <sup>(1)</sup> fondò la sua teoria dell'atomo su premesse dell'ordinaria meccanica (anzi, per l'atomo d'idrogeno, sul problema dei due corpi), inserendovi tuttavia, con ardito connubio, un postulato estraneo che deriva invece dalla concezione quantistica del Planck, e fa quindi intervenire il discontinuo.

Schematicamente, tutto si riduce alla introduzione di orbite privilegiate, le quali corrispondono a soli valori in progressione aritmetica, più precisamente del tipo  $n\hbar/2\pi$  ( $n$  numero intero,  $\hbar$  costante del Planck) di alcune combinazioni opportune  $J_0, J_1, \dots, J_m$  (una sola nel caso più semplice originariamente considerato dal Bohr) delle costanti di integrazione.

La teoria, sviluppata con fervore degno delle sue conseguenze grandiose, dallo stesso Bohr e da altri fisici eminenti, trovò mirabili conferme spettrali e anche, per merito principale del Sommerfeld <sup>(2)</sup>, un pronto assetto sistematico, mantenuto al corrente (fino all'anno scorso) da edizioni successive del libro del Sommerfeld, e da nuovi trattati, quali quelli di Born e Hund <sup>(3)</sup>, dell'Andrade <sup>(4)</sup>, del Juvet <sup>(5)</sup>, nonchè da scritti monografici ricchi di idee originali, dovuti, oltrechè agli autori già citati, segnatamente a Jeans <sup>(6)</sup>, Jordan, Heisenberg, Kramers, Slater <sup>(7)</sup>, ecc.

Il suaccennato connubio della meccanica newtoniana con un principio selettivo di discontinuità quantistica dispiacque a molti fisici: e non ai tradizionalisti soltanto; donde, da un lato, gli sforzi simultanei di Heisenberg, Born, Jordan,

---

<sup>(1)</sup> Cfr. per es. *Les spectres et la théorie de l'atome*. Paris, Hermann, 1923.

<sup>(2)</sup> *Atombau und Spektrallinien*. Braunschweig, Vieweg, 1922; 4<sup>a</sup> ed., 1924.

<sup>(3)</sup> *Vorlesungen ueber Atomdynamik*. Berlin, Springer, Bd. I, 1925.

<sup>(4)</sup> *The structure of the atom*. London, Bell, 1923; 3<sup>a</sup> ed., 1927.

<sup>(5)</sup> *Mécanique analytique et théorie des quanta*. Paris, Blanchard, 1926.

<sup>(6)</sup> *Atomicity and quanta*. Cambridge University Press, 1926.

<sup>(7)</sup> In numerosi articoli, segnatamente della « Zeitschrift für Physik », 1924-1927.

di quest'ultimo da solo e del Dirac <sup>(1)</sup> per eliminare dalla teoria dell'atomo ogni elemento non accessibile all'esperienza diretta e costituire una meccanica dei fenomeni periodici su base nettamente discontinua (calcolo delle matrici); dall'altro il geniale ritorno al modello delle vibrazioni dei mezzi continui attraverso la meccanica ondulatoria di De Broglie <sup>(2)</sup> e Schrödinger <sup>(3)</sup>, secondo cui (in accordo non meno perfetto coi risultati sperimentali) la spiegazione del comportamento discontinuo delle linee spettrali si riporta ad autovalori ed autofunzioni di equazioni differenziali definienti lo stato del mezzo; e infine le più generali concezioni di Hilbert, v. Neumann e Nordheim, che abbracciano entrambi i punti di vista <sup>(4)</sup>.

Se a questo nuovo indirizzo, singolarmente suggestivo e fecondo, sono oramai volti di preferenza gli sforzi dei cultori di fisica teorica, non è però il caso di abbandonare l'assetto intermedio, che dirò per intenderci del Sommerfeld, cui era pervenuta la teoria dell'atomo associando un unico principio quantistico alla meccanica ordinaria: assetto ibrido, e sotto tale rapporto « a Dio spiacente ed ai nemici sui », ma indubbiamente suggestivo, rispondente a forme elementari e concrete di intuizione fisica, e soprattutto atto a condurre alle relazioni quantitative nel modo più semplice coi procedimenti abituali della meccanica analitica.

## 2. *Invarianti adiabatici secondo Ehrenfest <sup>(5)</sup> e loro importanza speculativa nell'opera di sistemazione del Sommerfeld.* —

(1) Veggansi, soprattutto per gli autori tedeschi, le annate 1926 e 1927 della già citata « Zeitschrift für Physik », e, per gli articoli del Dirac, il vol. 112, 1926, dei « Proc. of the R. S. of London ».

(2) *Ondes et mouvements*. Paris. Gauthier-Villars, 1926.

(3) *Abhandlungen zur Wellenmechanik*. Leipzig, Barth, 1927.

(4) Cfr. una memoria di questi tre autori *Ueber die Grundlagen der Quantentheorie* in « Math. Ann. », B. 98, pag. 1-30; nonchè v. NEUMANN, *Mathematische Begründung der Quantenmechanik*, « Göttinger Nachr. », 1927, pag. 1-57.

(5) *Adiabatic invariants and the theory of quanta*, « Phil. Mag. », vol. XXXIII, 1917, pp. 500-513.

Fondamentale, sotto questo punto di vista eclettico, è lo studio (per i sistemi dinamici che si collegano ai vari tipi di atomi) di quelle combinazioni.

$$J_0, J_1, \dots, J_m$$

delle costanti di integrazione cui vanno attribuiti i valori  $nh/2\pi$  (interi a meno del fattore universale  $h/2\pi$ ).

L' Ehrenfest le chiamò *invarianti adiabatici*, e noi ci atterremo a tale designazione; mentre lo Smekal, contestando l'opportunità della qualifica *adiabatici*, propose di dirli più genericamente *parametri invarianti*. Indipendentemente dal nome è essenziale la veduta fisica che vi si collega, dovuta precisamente all' Ehrenfest, e generalmente nota come principio delle adiabatiche. Si tratta di questo. Supponiamo che nel modello meccanico di un dato sistema atomico intervengano masse, vincoli, o forze suscettibili di variare con continuità: ciò si traduce matematicamente nell'ipotesi che le equazioni dinamiche, o, se si vuole, la funzione caratteristica  $H$  del sistema canonico da esse costituito dipendano da un certo numero (non importa precisarlo) di parametri  $a_1, a_2, \dots$ , che designeremo complessivamente con  $a$ .

Se, al variare continuo di questi parametri  $a$ , non si altera la specie qualitativa del sistema meccanico, in guisa che esso costituisca in ogni stadio il modello di un sistema atomico (pel quale ad es. la modificazione graduale dei valori dei parametri sia fisicamente interpretabile come dovuta ad alterazioni di temperatura, di ambiente, di stato elettrico, ecc.) è manifesto che le combinazioni caratteristiche

$$J_0, J_1, \dots, J_m$$

debbono, da un lato, variare anch'esse con continuità, dall'altro conservare valori interi (a meno di quel tale fattore costante). Ciò è possibile solo a patto che tali combinazioni rimangano costanti.

Ecco il principio di Ehrenfest, che pone, anche ai superstiti cultori di meccanica pura, lo studio astratto, interes-

santissimo per se e per le applicazioni; degli invarianti adiabatici.

3. *Caso dei sistemi canonici. Volume nello spazio delle fasi.* — Limitiamoci, per fissare le idee, alla considerazione di un sistema canonico di rango  $2n$

$$(1) \quad \frac{dp_i}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad \frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

la cui funzione caratteristica  $H$  dipende dalle  $p$ , dalle  $q$ , dai parametri  $a$ , ma non esplicitamente da  $t$ .

Supponiamo che (nel campo in cui si faranno variare i parametri  $a$ ) le varietà isoenergetiche

$$(2) \quad H = E$$

siano *superficie* (più precisamente varietà a  $2n - 1$  dimensioni) *chiuse* nello spazio  $\Phi_{1,n}$  delle fasi (rappresentativo delle  $2n$  variabili coniugate  $p$  e  $q$ ). Indicheremo con  $V$  e chiameremo *volume* (anche se si tratta di un campo a più di tre, ovvero a due sole dimensioni) l'estensione euclidea dello spazio  $\Phi_{1,n}$  delle fasi, racchiusa da una generica  $\sigma$ . Orbene, se il sistema canonico (1) è *quasi-ergodico*, cioè se, non esistendo altri integrali uniformi oltre (2), tutte o « quasi tutte » <sup>(1)</sup> le traiettorie lungo cui  $E$  ha un assegnato valore riempiono *praticamente* (cioè nel senso ben noto) la  $\sigma$  corrispondente, il volume  $V$ , interno ad essa, è un *invariante adiabatico*.

Questa bella proprietà è pressochè implicita in alcune considerazioni ampiamente svolte dal Gibbs nel suo celebre trattato di meccanica statistica <sup>(2)</sup>, ma non vi è esplicita-

(1) Il « quasi tutte » si precisa come segue: si immagini una traiettoria generica individuata dai valori iniziali  $p_i^0, q_i^0$ . Si attribuiscono, sopra una generica varietà (2), ad un insieme  $\sigma_1$  i punti  $(p_i^0, q_i^0)$ , da cui esce una traiettoria densa in tutto  $\sigma_1$ , all'insieme complementare  $\sigma_2$  i punti da cui esce invece una traiettoria periodica o escludente alcuna porzione di  $\sigma$ . La misura (ipersuperficiale) di  $\sigma_2$  deve essere nulla.

(2) *Statistical mechanics*. Yale University Press, 1902.

mente enunciata. Il merito di averla messa in luce, collegandola specificamente ai processi adiabatici (in un senso ben precisato che richiameremo tra un momento) spetta a Paul Hertz <sup>(1)</sup>.

4. *Dimostrazione dovuta a P. Hertz dell'invarianza adiabatica di V.* — Dato l'interesse del risultato, anche per lo scopo che abbiamo in vista, vale la pena di indicarne rapidamente la deduzione.

Ricordiamo anzitutto come si definisce, nel caso dei sistemi quasi-ergodici, il valore medio  $\bar{F}$  spettante ad una qualsiasi funzione (continua) del posto  $F(p|q)$  sopra una data superficie isoenergetica  $\sigma$ , supposta tutta contenuta in un campo di regolarità della funzione  $H(p|q)$ .

In ogni punto *ordinario* (cioè non multiplo)  $M$  di detta superficie una almeno delle  $2n$  derivate parziali di  $H$  è differente da zero. Indichiamo con  $z$  quella (o una di quelle)

$p$  o  $q$  per cui (nel punto ordinario in questione)  $\frac{\partial H}{\partial z} \neq 0$ .

Indichiamo poi con  $x$  il complesso delle  $2n - 1$  rimanenti  $p, q$  e con  $dX$  il prodotto dei loro  $2n - 1$  differenziali. Mercè la relazione

$$(2) \quad H = E$$

è possibile sostituire, come  $2n$  variabili indipendenti, alle originarie  $p$  e  $q$ , ossia, se si vuole, alle  $x$  e alla  $z$ , le stesse  $x$  in numero di  $2n - 1$ , e la  $E$ . Le  $x$  si possono riguardare, in un intorno di  $M$ , quali coordinate dei punti della ipersuperficie  $\sigma$ . Ed è subito visto dalla definizione di estensione euclidea e dalle leggi di trasformazione degli integrali multipli, che l'elemento di volume (euclideo)  $dV$  dello spazio delle fasi può essere posto sotto la forma

$$(3) \quad dV = dp_1 \dots dp_n \, dq_1 \dots dq_n = dz \, dX = \frac{dE dX}{\left| \frac{\partial H}{\partial z} \right|}.$$

<sup>(1)</sup> Cfr. WEBER-GANS - *Repertorium der Physik*, Leipzig, Teubner, 1916, Bd. I, N. 270, pag. 535.

Secondo i principi della meccanica statistica, attribuendo allo spazio delle fasi una densità uniforme, ogni campo elementare  $dX$  circostante ad un punto generico  $M$  di una superficie isoenergetica  $\sigma$  fornisce al valore medio di una funzione un contributo elementare proporzionale a

$$\frac{F(M) dX}{\left| \frac{\partial H}{\partial z} \right|}.$$

Se la  $\sigma$  non ha punti multipli, basterà dividerla in un numero finito di pezzi scegliendo, entro ognuno di questi, una  $z$  opportuna (fra le  $2n$   $p$  e  $q$ ) perchè abbia senso e rimanga univocamente determinato (in qualunque modo si proceda alla divisione in pezzi) un integrale del tipo

$$(4) \quad N = \int_{\sigma} \frac{F(M) dX}{\left| \frac{\partial H}{\partial z} \right|}.$$

Posto in particolare

$$(5) \quad D = \int_{\sigma} \frac{dX}{\left| \frac{\partial H}{\partial z} \right|},$$

si assume come valore medio  $\overline{F}$  della funzione  $F$

$$(6) \quad \overline{F} = \frac{N}{D}.$$

Se vi sono punti multipli, bisognerebbe fare una discussione un po' più approfondita, ma si giustifica egualmente la considerazione di integrali del tipo  $D$  e  $N$  e quindi seguita ad essere valida la nozione di valore medio di una funzione (finita e continua)  $F(M)$ .

Tutto ciò premesso, riprendiamo l'ipotesi che  $H$  dipenda, non soltanto dalle  $p$ ,  $q$ , ma anche da certi parametri  $\alpha$ , e facciamoli variare in modo così lento — in questo sta la giustificazione dell'aggettivo *adiabatico* — che nel frattempo il punto  $M$  di  $\sigma$ , rappresentativo dell'atto di moto,

muovendosi lungo una traiettoria generica (di quelle dense in  $\sigma$ ), abbia sensibilmente invaso l'intera superficie  $H = E$ .

Se ai parametri  $a$  si attribuiscono degli incrementi arbitrari  $da$ , in un determinato punto  $M$  della  $\sigma$  (definito dalle coordinate  $p, q$ ), l'incremento corrispondente della  $H(p|q)$  vale manifestamente

$$d_a H,$$

le  $p, q$  rimanendo inalterate.

Nella ipotesi però che un incremento (anche elementare) delle  $a$  si compia mentre il punto rappresentativo  $M(p, q)$  del sistema dinamico invade sensibilmente l'intera  $\sigma$ , è ben naturale di pensare che  $H$  subisca, non l'incremento locale  $d_a H$ , spettante alla fase iniziale o ad altra fase istantanea, sibbene la media relativa ad un intervallo di tempo abbastanza lungo perchè possa contribuirvi l'intera  $\sigma$ . In conformità si ammette che ad una variazione elementare adiabatica dei parametri  $a$  rimanga subordinata come variazione indotta nella funzione  $H$  il valore medio  $\overline{d_a H}$ , formato a norma delle (4), (5), (6).

Questo incremento medio della  $H$ , dipendente soltanto dalle  $a$  e  $da$  (non dalle  $p, q$ ) va così riguardato come definizione dell'alterazione  $d_a E$  che subisce l'energia totale  $E$  del sistema (spettante ad una soluzione generica) al variare adiabatico, nel senso ora dichiarato, dei parametri  $a$ , da cui dipende il meccanismo del sistema attraverso la funzione caratteristica  $H(p/q/a)$ . Siamo quindi condotti a porre

$$(7) \quad d_a E = \overline{d_a H} = \int_{\sigma} d_a H \frac{dX}{\left| \frac{\partial H}{\partial z} \right|} : \int_{\sigma} \frac{dX}{\left| \frac{\partial H}{\partial z} \right|},$$

il che non dà luogo ad osservazioni nel caso di un solo parametro  $a$ , ma, nel caso di più parametri, può considerarsi giustificato soltanto a patto che il secondo membro costituisca un differenziale esatto rispetto agli argomenti  $a$  <sup>(1)</sup>.

(1) Infatti, in caso diverso, l'energia  $E$  non potrebbe riguardarsi come funzione uniforme delle  $a$ , ma, pur variando queste in modo adia-



Ora è facile riconoscere (teorema di Paul Hertz) che ciò accade effettivamente, anzi che la funzione  $E(a)$ , definita dalla equazione ai differenziali totali (7) si identifica con quella definita dalla equazione in termini finiti

$$(8) \quad V(a|E) = \text{cost.}$$

$V$  designando, come già si convenne, il volume dello spazio delle fasi racchiuso da una generica superficie  $H = E$ .

Per accertarlo, basta valutare, in base al suo significato geometrico di volume, l'alterazione che subisce la funzione (8), quando alle  $a$  e alla  $E$  si attribuiscono incrementi arbitrari  $da$ ,  $dE$ .

Considereremo come variabili indipendenti nello spazio delle fasi le  $x$  e la  $E$ , fissando l'attenzione sopra un punto generico  $M$  della  $\sigma$  e un suo circostante elemento  $dX$ . Prima però facciamo ancora un'osservazione sulla equazione

$$(2) \quad H = E,$$

trattandovi le  $a$ ,  $p$ ,  $q$ , come variabili indipendenti e la  $E$  come loro funzione. In tale accezione l'attribuire alle  $a$  incrementi  $da$  (lasciando inalterate le  $p$ ,  $q$ ) equivale a passare (nell'intorno del punto generico  $M$  cui si riferiscono i valori delle  $p$  e delle  $q$ ) dalla superficie isoenergetica  $H = E$  all'analoga  $H = E - d_a H$ .

Ne consegue che, per l'incremento dato alle  $a$ , la  $E$ , in prossimità di  $M$ , si incrementa di  $-d_a H$ , rimanendo inalterate le  $x$ , e la  $z$  variando nel modo voluto dalla (2). Perciò, in corrispondenza all'elemento superficiale  $dX$ , il volume  $V$  subisce l'incremento (3), in cui si ponga per  $dE$  il valore ora detto, ossia

$$(9) \quad \frac{-d_a H dX}{\left(\frac{\partial H}{\partial z}\right)}.$$

batico da una determinazione iniziale  $a^0$  ad una determinazione finale  $a^1$ , si avrebbe per la  $E$  una alterazione  $\Delta E$  dipendente ulteriormente dal cammino lungo cui le  $a$  passano (nello spazio che le rappresenta) dal punto  $a^0$  al punto  $a^1$ .

Sommando tutti questi contributi, si ha

$$(10) \quad d_a V = - \int_a \frac{d_a H dX}{\frac{\partial H}{\partial z}}.$$

Quanto a

$$(11) \quad d_E V = \frac{\partial V}{\partial E} dE,$$

esso non è altro che il volume (dello spazio delle fasi) compreso fra la  $H = E$  e la  $H = E + dE$ , il quale, valutato come sopra, si trova espresso da

$$(11) \quad d_E V = dE \int_a \frac{dX}{\frac{\partial H}{\partial z}}.$$

Se si considera  $E$  come funzione delle  $a$  definita dalla (8), il differenziale totale  $dV = d_a V + d_E V$  si annulla; si ha quindi dalle (10), (11), scrivendo per maggior chiarezza  $d_a E$ , al posto del generico  $dE$ ,

$$(7') \quad - \int_a \frac{d_a H dX}{\frac{\partial H}{\partial z}} + d_a E \int_a \frac{dX}{\frac{\partial H}{\partial z}} = 0,$$

che coincide materialmente colla (7) e dimostra appunto essere  $d_a E$  differenziale esatto della funzione  $E$  delle  $a$  definita dalla (8). Viceversa, se si definisce  $d_a E$  in base alla (7), ciò che traduce, nelle circostanze supposte, la variazione adiabatica dei parametri  $a$ , ne risulta in virtù della (7'), attese le (10) e (11),  $dV = 0$ , onde rimane acquisito il risultato fondamentale che il volume dello spazio delle fasi, racchiuso da una superficie isoenergetica  $H = E$ , è un invariante adiabatico.

5. *Caso di un solo grado di libertà. Esempi elementari.* — Per quanto si tratti di cose dette e ripetute in più guise (dagli autori citati e da altri), ci soffermeremo un momento sul caso particolare dei sistemi dinamici con un solo

grado di libertà. Essendo  $q$  l'unica coordinata lagrangiana;  
 $= \frac{dq}{dt}$ ;  $T = \frac{1}{2} A \dot{q}^2$  la forza viva, con  $A$  funzione positiva  
 di  $q$ ;  $U(q)$  la funzione delle forze, avremo il momento

$$(12) \quad p = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}} = A \dot{q},$$

e per conseguenza l'espressione canonica dell'energia

$$(13) \quad H = \frac{1}{2A} p^2 - U(q).$$

È ben noto <sup>(1)</sup> che, ove  $q$  sia inizialmente compreso fra due radici semplici  $q'$ ,  $q''$  dell'equazione

$$U = E,$$

il moto è periodico. Le traiettorie, nel piano cartesiano  $p$ ,  $q$  delle fasi, sono le curve chiuse

$$H = E.$$

Il sistema è manifestamente quasi-ergodico perchè le traiettorie di data energia  $E$ , in questo caso, coincidono addirittura colle varietà isoenergetiche  $H = E$ , cosicchè le riempiono tutte (senza lacune durante un solo periodo).

L'invariante di Gibbs-Hertz è il volume, in questo caso l'area,  $V$  racchiusa da  $H = E$ .

Risguardando  $p$  come funzione (a due valori) di  $q$  definita dall'equazione quadratica  $H = E$ , l'espressione di  $V$  può essere posta sotto la forma

$$(14) \quad V = \oint p dq,$$

dove il segno  $\oint$  sta ad indicare che l'integrale va esteso alla curva chiusa  $H = E$ , con che, in quanto per l'espressione (13) di  $H$ , la curva risulta simmetrica rispetto all'asse

<sup>(1)</sup> Cfr. per es. LEVI-CIVITA e AMALDI - *Lezioni di meccanica razionale*. Bologna, Zanichelli, vol. (II)<sub>1</sub>, cap. I, § 6.

delle  $q$ , si può anche scrivere

$$V = 2 \int_{q'}^{q''} p dq,$$

$p$  designando la radice positiva della equazione quadratica  $H = E$ . Se si introduce nella (14) il tempo  $t$  come variabile indipendente e si indica con  $\tau$  il periodo del moto, si

ha manifestamente  $V = \int_0^\tau p \dot{q} dt$ , e siccome  $p \dot{q}$  si identifica col doppio  $2T$  della forza viva si ha altresì

$$(14') \quad V = \int_0^\tau 2T dt.$$

Nel secondo membro si riconosce l'azione maupertuisiana <sup>(1)</sup> relativa ad un periodo del moto: essa è adunque, al pari di  $V$ , un invariante adiabatico.

Introducendo il valore medio  $\bar{T}$  della forza viva relativo ad un periodo, nonchè la frequenza  $\nu = \frac{1}{\tau}$ , si ha ancora

$$(14'') \quad V = 2\bar{T}\tau = \frac{2\bar{T}}{\nu}.$$

Nel caso di un oscillatore (punto materiale soggetto a forza elastica di richiamo) si può ritenere nella (13)  $A = 1$ ,  $U = -\frac{1}{2} \omega^2 q^2$ , assumendo per esempio come unitaria la massa del mobile, designandone con  $q$  l'ascissa e indicando con  $\omega^2$  il coefficiente costante della forza di richiamo. Tutti i moti così definiti sono armonici colla costante di frequenza  $\omega$ , risultando in conformità

$$q = r \cos(\omega t + \vartheta_0),$$

dove  $r$  ( $>0$ ) e  $\vartheta_0$  rappresentano le costanti di integrazione.

<sup>(1)</sup> Ibidem, vol. (II)<sub>2</sub>, cap. II, n. 13.

Nel piano  $p, q$  delle fasi le curve isoenergetiche sono le ellissi

$$\frac{1}{2}p^2 + \frac{1}{2}\omega^2 q^2 = E$$

e si ha quindi per l'area racchiusa

$$V = \frac{2\pi E}{\omega}.$$

Come si vede, non è l'energia totale  $E$  dell'oscillatore che ha carattere invariante di fronte alle influenze adiabatiche, bensì il rapporto fra energia e frequenza.

Ciò poteva del resto desumersi anche dalla (14''), tenendo presente che, nel caso di un oscillatore, i valori medi dell'energia cinetica e di quella potenziale sono eguali tra loro, e ciascuno a  $\frac{1}{2} E$ ; essendo d'altra parte  $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ .

Per il pendolo semplice, se si assume al solito come coordinata lagrangiana  $q$  la deviazione  $\vartheta$  dalla verticale, si ha, dalla definizione di  $T$  e dall'integrale delle forze vive,

$$T = \frac{1}{2} l^2 \dot{\vartheta}^2 = E + gl \cos \vartheta,$$

designandosi con  $g$  l'accelerazione della gravità, con  $l$  la lunghezza del pendolo, e assumendo come unitaria la massa del pendolo stesso. La (14') dà

$$V = l^2 \int_{\vartheta_0}^{\tau} \dot{\vartheta}^2 dt.$$

Sostituiamovi  $\vartheta$  a  $t$  come variabile d'integrazione, indicando con  $-\vartheta_0$  e  $\vartheta_0$  gli estremi di una oscillazione semplice (corrispondente cioè a mezzo periodo), i quali sono definiti in funzione di  $E, g, l$  dall'equazione

$$(15) \quad E + gl \cos \vartheta_0 = 0.$$

Potremo scrivere

$$(16) \quad V = 2l^2 \int_{-\dot{\vartheta}_0}^{\dot{\vartheta}_0} \dot{\vartheta} d\vartheta = 2\sqrt{2l} \int_{-\dot{\vartheta}_0}^{\dot{\vartheta}_0} \sqrt{E + gl \cos \vartheta} d\vartheta.$$

Ne viene <sup>(1)</sup>

$$(17) \quad \frac{\partial V}{\partial E} = 2 \int_{-\dot{\vartheta}_0}^{\dot{\vartheta}_0} \frac{d\vartheta}{\dot{\vartheta}} = \tau.$$

Per  $E = -gl$  si ha in particolare  $\vartheta_0 = 0$ ,  $V = 0$ .

D'altra parte, ove si ponga al solito

$$\sin \frac{\vartheta_0}{2} = k,$$

la definizione (15) di  $\vartheta_0$  dà

$$E + gl = 2glk^2,$$

e quindi, badando anche alla (17),

$$\frac{\partial V}{\partial k} = \frac{\partial V}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial k} = \frac{\partial V}{\partial E} 4glk = 4glk\tau.$$

Ove si ricordi il noto sviluppo di  $\tau$  <sup>(2)</sup>

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{l}{g}} \sum_n^{\infty} c_n^2 k^{2n} \quad \left( c_0 = 1, c_n = \frac{1.3 \dots (2n-1)}{2.4 \dots 2n} \right)$$

e si tenga presente che  $V$  si annulla per  $E = -gl$ , cioè per  $k=0$ ,

si ha, integrando la precedente espressione di  $\frac{\partial V}{\partial k}$  da 0 a  $k$ ,

$$(17') \quad V = 8\pi \sqrt{l^3 g} \sum_n^{\infty} \frac{1}{2n+2} c_n^2 k^{2n+2} = \\ = 4\pi \sqrt{l^3 g} k^2 \sum_n^{\infty} \frac{1}{n+1} c_n^2 k^{2n}.$$

<sup>(1)</sup> Non sarà inutile notare che bisognerebbe veramente derivare rispetto ad  $E$  anche i limiti  $\pm \vartheta_0$  (i quali ne dipendono), ma il contributo relativo è nullo perchè la funzione sotto il segno va a zero per  $\vartheta = \pm \vartheta_0$ .

<sup>(2)</sup> Veggasi ad es. loc. cit. a pag. 486, cap. I, n. 38.

6. *Sistemi integrabili per separazione delle variabili. Teorema del Burgers.* — Tornando oramai al caso generale e considerando quanto sia notevole e fecondo l'invariante adiabatico desunto dall'integrale delle forze vive, vien fatto naturalmente di domandarsi se analoghe deduzioni non siano possibili quando si conoscono altri integrali del sistema dinamico di cui si tratta.

A questo proposito conviene anzitutto ricordare la geniale applicazione del principio di Ehrenfest, fattane subito dal Burgers <sup>(1)</sup> ai sistemi dello Stäckel integrabili col metodo della separazione delle variabili (e quindi per quadrature). Per tali sistemi materiali il Sommerfeld aveva introdotto con brillante successo il postulato

$$J_i = \oint p_i dq_i = \text{multiplo intero di } h/2\pi \quad (i = 1, 2, \dots, n).$$

Spetta al Burgers il merito di averne fornita una giustificazione razionale, constatando che, nel caso suddetto, i singoli integrali  $J$  sono invarianti adiabatici. Il Burgers ne diede due dimostrazioni di tipo diverso, sfruttanti l'una le proprietà differenziali, l'altra le proprietà integrali dei sistemi dello Stäckel <sup>(2)</sup>: procedimenti entrambi ingegnosi e penetranti, di cui il secondo è anche sembrato suscettibile di qualche estensione qualitativa. Essa non si riattacca tuttavia all'indirizzo rigoroso della meccanica analitica, il quale apparirà invece il più opportuno per fornire una generalizzazione espressiva.

7. *Sistemi canonici da designarsi come imprimitivi d'ordine  $m$ , i quali ammettono, oltre  $H = E$ , altri  $m$  integrali*

<sup>(1)</sup> *Adiabatic invariants of mechanical systems*, «Phil. Mag.», volume XXXIII, 1917, pp. 514-520.

<sup>(2)</sup> Cfr. per quest'ultima la dissertazione del BURGERS (presentata all'Università di Leida; Haarlem, 1918; in lingua olandese); ovvero BORG, loco cit. <sup>(3)</sup>, alla pag. 477, pp. 98-148.

*uniformi. Risultato negativo del Fermi.* — Riprendiamo la considerazione di un generico sistema canonico

$$(1) \quad \frac{dp_i}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad \frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

a funzione caratteristica  $H(p|q|a)$  indipendente dal tempo, e (come al n. 3) dipendente invece in modo adiabatico da quanti si vogliono parametri  $a$ .

Supponiamo che il sistema ammetta, oltre all'integrale dell'energia

$$(2) \quad H = E,$$

altri  $m$  integrali uniformi, pure indipendenti da  $t$ ,

$$(18) \quad F_1 = c_1, \quad F_2 = c_2, \quad \dots, \quad F_m = c_m.$$

Siffatti sistemi canonici li chiameremo, per brevità, *imprimitivi d'ordine  $m$* . L'imprimitività d'ordine zero corrisponde così all'ipotesi che esista il solo integrale uniforme dell'energia.

Per convenienza formale giova introdurre le designazioni

$$(19) \quad F_0 = H, \quad c_0 = E,$$

con che gli integrali conosciuti (2) e (18) del nostro sistema canonico si possono tutti compendiare nella formula

$$(20) \quad F_r = c_r \quad (r = 0, 1, 2, \dots, m).$$

Supponiamo inoltre che le (20) definiscano nello spazio  $\Phi_m$  delle fasi una varietà chiusa (cioè priva di frontiera) a  $2n - (m + 1)$  dimensioni, che designeremo con  $\tau$ ; che non esistano altri integrali uniformi; e infine che quasi tutte le curve integrali, ciascuna delle quali si svolge sopra una determinata  $\tau$ , siano, nel solito senso, dense sopra la corrispondente  $\tau$ ; ovvero verifichino una condizione alquanto meno restrittiva  $d'$ , che sarà specificata nel prossimo n. 13.

Lasciandoci guidare dagli stessi criteri che ci hanno condotto nel n. 4 alla definizione (7) di  $d_r E$ , saremmo ora tratti



a introdurre le variazioni adiabatiche delle costanti  $c_r$  sotto la forma di valori medi <sup>(1)</sup>

$$d_n F_r$$

delle  $dF_r$ , rispetto alla varietà  $\tau$  (nell'ipotesi che le curve integrali la riempiano sensibilmente).

Ma, come ebbe a rilevare il Fermi <sup>(2)</sup>, le variazioni, così definite, non sono in generale differenziali esatti rispetto ai parametri  $a$ , e lo divengono solo in circostanze molto particolari; sicchè pare escluso che sia da impostare per questa via uno studio generale degli invarianti adiabatici.

8. *Integrali elementari  $p_r = \text{cost.}$  Conseguente riduzione del sistema canonico. Invariante adiabatico fornito dal volume ridotto.* — Fissiamo per un momento l'attenzione sul caso tipico in cui alcune delle coordinate lagrangiane, diciamo per es.

$$q_1, q_2, \dots, q_m,$$

<sup>(1)</sup> Il significato da attribuire a tali valori medi su  $\tau$  è un'ovvia generalizzazione di quello specificato al n. 4 per le superficie isoenergetiche. E precisamente, detto  $M$  un punto (ordinario) della varietà  $\tau$ ,  $dt$  un elemento circostante, si indichino con  $z_0, z_1, \dots, z_m$  (complessivamente con  $z$ )  $m+1$  argomenti (tra le  $2n$  coniugate  $p, q$ ) rapporto ai quali le (20) siano risolubili. Sarà in conformità diverso da zero il determinante funzionale

$$J = \begin{vmatrix} F_0 & F_1 & \dots & F_m \\ z_0 & z_1 & \dots & z_m \end{vmatrix}.$$

Dicansi  $x$  gli altri  $2n - (m+1)$  argomenti  $p, q$ ;  $dX$  il prodotto dei relativi differenziali. Risguardando come  $2n$  variabili indipendenti, al posto delle  $p, q$ , le  $x$  e le  $c$ , si avrà

$$dV = \frac{dX \, dc_0 \, dc_1 \, \dots \, dc_m}{|J|},$$

e il valore medio di una generica  $dF_r$  si definisce come il rapporto

$$\int_{\tau} d_n F_r \frac{dX}{|J|} : \int_{\tau} \frac{dX}{|J|}.$$

<sup>(2)</sup> *Alcuni teoremi di meccanica analitica importanti per la teoria dei quanti*, « Nuovo Cimento », VII, vol. 25, 1923, pp. 271-285.

sono *cicliche*, o, come suol anche dirsi, *ignorabili*, nel senso che non compariscono nella espressione dell'energia  $H$ . Essendo allora

$$\frac{\partial H}{\partial q_r} = 0 \quad (r = 1, 2, \dots, m),$$

le prime  $m$  equazioni canoniche (1) danno appunto gli  $m$  integrali

$$(21) \quad p_r = \text{cost.} = c_r \quad (r = 1, 2, \dots, m).$$

Tenendone conto, le rimanenti equazioni (1) si scindono in due gruppi:

a) Il sistema canonico, nei  $2(n - m)$  argomenti congiunti

$$(22) \quad \begin{pmatrix} p_{m+1} & \dots & p_n \\ q_{m+1} & \dots & q_n \end{pmatrix},$$

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial c_i}, \quad \frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \quad (i = m + 1, \dots, n),$$

in cui, per mettere in evidenza che le  $p_r$  vanno sostituite coi loro valori costanti  $c_r$ , ho scritto, in luogo di  $H$ ,

$$(23) \quad \mathcal{H} = (H)_{p_r=c_r}.$$

b) Le rimanenti  $m$  equazioni

$$(24) \quad \frac{dq_r}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_r} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial c_r} \quad (r = 1, 2, \dots, m)$$

il cui ufficio è unicamente quello di fornire (per quadrature) l'espressione temporale delle coordinate ignorabili  $q_r$ , una volta integrato il sistema canonico ridotto (22). In questo le  $c$  si possono trattare alla stessa stregua dei parametri  $a$  (che già comparivano nella originaria  $H$ ).

Purchè soltanto le varietà isoenergetiche del sistema ridotto (22)

$$\mathcal{H} = E$$

siano superficie chiuse a  $2(n - m) - 1$  dimensioni dello spazio  $\mathcal{P}$  delle  $p_i, q_i$  ( $i > m$ ), il volume  $W$  da esse delimitato è un invariante adiabatico di fronte a variazioni lente quali si vogliono di tutti i parametri  $a, c$  ed  $E$ .

9. *Generalizzazione del risultato precedente suggerita dalla teoria delle trasformazioni canoniche.* — Se gli integrali conosciuti (18), pur senza avere la forma particolare  $p_r = \text{cost.}$ , sono fra loro in involuzione, ossia se si annullano le  $\frac{m(m-1)}{2}$  parentesi di Poisson

$$(F_r, F_s) \quad (r, s = 1, 2, \dots, m),$$

è sempre possibile <sup>(1)</sup> ricondursi al caso elementare anzi-detto mediante una trasformazione canonica, introducendo cioè, al posto degli argomenti originari  $p_i, q_i$ ,  $2n$  loro combinazioni indipendenti  $P_i, Q_i$ , di cui le prime  $m$   $P$  si identificano con le  $F_r(p/q)$ , risultando altresì soddisfatta la condizione di canonicità

$$\sum_1^n P_i dQ_i = \sum_1^n p_i dq_i + \text{differenziale esatto.}$$

Questa assicura che, nelle nuove variabili  $P, Q$ , le equazioni differenziali (1) conservano la forma canonica colla stessa funzione caratteristica  $H$  (espressa per le  $P, Q$ , anzichè per le  $p, q$ .) E il sistema trasformato ammette, per costruzione, gli  $m$  integrali elementari

$$P_r = c_r.$$

Soddisfatta che sia la condizione qualitativa concernente la chiusura delle varietà

$$(25) \quad \mathcal{K} = (H) p_r \quad c_r = E$$

nello spazio dei  $2(n-m)$  argomenti  $P_i, Q_i$  ( $i > m$ ) — e ciò dà luogo ad osservazioni essenziali su cui ci intratteremo tra un momento — il volume  $W$  del campo delimitato da  $\mathcal{K} = E$  in detto spazio costituisce un invariante adiabatico di fronte a variazioni lente quali si vogliono dei parametri  $a$ , nonchè delle costanti di integrazione  $E$  e  $c$ .

(1) LIE-ENGEL, *Theorie der Transformationsgruppen*, B. II, Leipzig, Teubner, 1890, Cap. X, pp. 207-209.

Di tale invariante rimane dunque — specificazioni qualitative a parte — dimostrata l'esistenza per ogni sistema canonico imprimitivo d'ordine  $m$ .

10. *Considerazioni critiche. Necessità analitica e costruttiva di riportare il risultato alle originarie variabili. Cenno della via da tenere.* — Per quanto teoricamente possibile, l'introduzione di nuove variabili canoniche  $(P_i, Q_i)$ , di cui le prime  $m$   $P$  coincidono colle  $F_r$ , dà luogo a varie osservazioni:

1°) Anzitutto essa dipende da operazioni analitiche di ordine elevato; generalmente più elevato che l'integrazione del sistema canonico, di cui si conoscono gli integrali in involuzione  $F_r = c_r$ .

2°) Mentre le originarie variabili  $p, q$  sono, per ipotesi, in corrispondenza biunivoca colle fasi (atti di moto) del sistema meccanico, non può affermarsi a priori che lo stesso segua delle  $P, Q$ , in quanto queste (fatta eccezione per le  $P_r$  scelte eguali alle  $F_r$ ) saranno in generale funzioni non uniformi delle  $p, q$ .

Perciò, mentre *localmente* si conservano i caratteri topologici, passando dallo spazio rappresentativo delle  $(p, q)$  a quello delle  $(P, Q)$ , non è detto che lo stesso segua in tutto il campo delle  $(p, q)$  che occorre prendere in considerazione. Per es. è possibile che la proprietà di certe curve di riempire *praticamente* delle varietà non abbia carattere invariante quando si operano trasformazioni non uniformi, ecc.

3°) È vero d'altra parte che, per la natura specifica della trasformazione canonica fra le  $(p, q)$  e le  $(P, Q)$ , le varietà isoenergetiche (ridotte)  $\tau$  di equazione

$$(25) \quad \mathcal{H} = (H)_{p_r=c_r} = E,$$

rispetto alle variabili ausiliarie  $P_{m+1}, \dots, P_n, Q_{m+1}, \dots, Q_n$  — si possono anche definire direttamente rispetto alle variabili originarie, mediante le  $m+1$  equazioni (uniformi)

$$F_r = c_r, \quad H = E,$$

o, ciò che è lo stesso, mediante le (20) del n. 7.

Tuttavia, nello spazio delle fasi  $\Phi_{2n}$  delle  $(p, q)$ , tali  $m + 1$  equazioni determinano una varietà a  $2n - (m + 1)$  dimensioni, e non si vede che cosa sia geometricamente l'invariante  $W$ , il quale, nello spazio dei  $2(n - m)$  argomenti  $P_{m+1}, \dots, P_n, Q_{m+1}, \dots, Q_n$ , è il volume racchiuso da una superficie (25).

Per renderci conto preciso della difficoltà, immaginiamo (ciò che non costituisce restrizione sostanziale) che gli  $m$  integrali indipendenti (18)

$$F_r = c_r \quad (r = 1, 2, \dots, m)$$

siano risolvibili rispetto a  $p_1, p_2, \dots, p_m$ , fornendo questi  $m$  argomenti, in funzione dei rimanenti (nonchè delle  $c$  e dei parametri  $a$ ) sotto la forma

$$(18') \quad p_r = f_r \quad (r = 1, 2, \dots, m).$$

Le equazioni (20) della varietà  $\tau$ , nello spazio  $\Phi_{2n}$  delle fasi, si riducono, quando si prescinda dalle  $p_1, p_2, \dots, p_m$ , si consideri cioè uno spazio ausiliario  $\Phi'$  a  $2n - m$  dimensioni rappresentativo degli argomenti

$$p_{m+1}, \dots, p_n; \quad q_1, q_2, \dots, q_n,$$

all'unica equazione

$$(25') \quad (H)p_r = f_r = E,$$

che rappresenta una superficie (varietà a  $2n - (m + 1)$  dimensioni) in  $\Phi'$ . Ma bisognerebbe ulteriormente liberarsi da  $m$  dimensioni, ossia, sotto l'aspetto formale, da  $m$  argomenti, ciò che si fa automaticamente attraverso la trasformazione canonica, rimanendone condotti a prescindere dalle  $m$  coordinate ignorabili  $Q_1, Q_2, \dots, Q_m$ , coniugate alle  $P_r = F_r$ .

Soltanto superando in qualche modo una tale difficoltà, si potrebbe poi abbassare di  $m$  unità la dimensione di una varietà (25'), in modo che essa si presenti quale superficie in uno spazio  $\Psi$  a  $2(n - m)$  dimensioni. E allora, salvo specificazioni qualitative e riconoscimento della metrica da

attribuirsi allo spazio ridotto  $\Psi$ , diverrebbe legittimo parlare di volume  $W$  racchiuso da una superficie (25'), e si avrebbe in esso l'invariante adiabatico suggerito dalla trasformazione canonica.

In definitiva, attenendosi alla via indicata, la stessa dimostrazione di esistenza dell'invariante adiabatico  $W$  non riesce esauriente perchè vi intervengono trasformazioni in generale non uniformi in tutto il campo che occorre investigare, le quali trasformazioni possono alterare taluno dei caratteri topologici di cui è d'uopo tener conto. D'altra parte, anche se si passasse sopra a tale deficienza, ritenendo, come in realtà è, che la trasformazione renda per lo meno assai plausibile il teorema d'esistenza, rimane il lato costruttivo, il quale, come si è or ora rilevato, sembra richiedere la preventiva determinazione delle combinazioni ignorabili

$$Q_1, Q_2, \dots, Q_m$$

e quindi operazioni differenziali che possono essere elevate, mentre è desiderabile pervenire all'espressione esplicita di  $W$  nel modo più semplice possibile, il quale implica, come vedremo, soltanto una quadratura.

Dobbiamo pertanto cercare di caratterizzare direttamente (si vuol dire senza trasformazioni ausiliarie) l'invariante adiabatico  $W$ .

In tale indagine si presenterà come fondamentale un procedimento dovuto al Morera <sup>(1)</sup>, il quale già ne trasse una rapida dimostrazione del teorema di Lie sulla riduzione dei sistemi canonici. Per lo scopo che abbiamo in vista modificheremo alquanto il procedimento, rendendo anche più spontanea l'introduzione di quel certo sistema ai differenziali totali completamente integrabile, che consente, come mostrò il Morera, agile discussione delle questioni di riducibilità.

---

<sup>(1)</sup> *Intorno ai sistemi di equazioni a derivate parziali del I° ordine in involuzione.* « Rend. del R. Ist. Lombardo », vol. XXXVI, 1903, pp. 775-790.

11. *Nuovo aspetto del teorema del Lie sulle riduzione dei sistemi canonici. Sistema associato ( $A_0$ ) ai differenziali totali.* — Poniamoci nelle condizioni ripetutamente enunciate, riferendoci ad un sistema imprimitivo d'ordine  $m$  (n. 7), cioè ad un sistema canonico (1), del quale, essendo la funzione caratteristica  $H$  indipendente da  $t$ , si conoscono, oltre all'integrale dell'energia

$$(2) \quad H = E,$$

$m$  integrali

$$(18) \quad F_r = c_r \quad (r = 1, 2, \dots, m),$$

pure indipendenti da  $t$  ed in involuzione tra di loro.

Notoriamente <sup>(1)</sup> quest'ultima circostanza seguita a sussistere anche se si assumono le (18) sotto la forma risolta

$$(18') \quad p_r = f_r \quad (r = 1, 2, \dots, m),$$

e si traduce formalmente nelle identità

$$(26) \quad \frac{\partial f_r}{\partial q_s} - \frac{\partial f_s}{\partial q_r} + \{f_r, f_s\} = 0 \quad (r, s = 1, 2, \dots, m)$$

dove il simbolo  $\{ \}$  sta a designare una parentesi del Poisson, limitata agli argomenti

$$\left( \begin{matrix} p_{m+1} \dots p_n \\ q_{m+1} \dots q_n \end{matrix} \right).$$

Il fatto che le (18) sono altrettanti integrali del sistema canonico (1), e quindi le (18') relazioni invarianti, implica che le parentesi  $(H, p_r - f_r)$  si annullino, tenuto conto delle (18') stesse.

Introducendo la funzione caratteristica ridotta

$$\mathcal{H}(p_{m+1}, \dots, p_n | q) = (H)p_r = f_r,$$

e tenendo conto che la derivata parziale di  $H$  rispetto ad un generico argomento  $x$  (sia questo una delle  $p_i$  d'indice  $\geq m$ , una generica  $q$ , una  $a$  o una  $c$ ) vale

$$(27) \quad \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} = \frac{\partial H}{\partial x} + \sum_1^m \frac{\partial H}{\partial p_r} \frac{\partial f_r}{\partial x},$$

<sup>(1)</sup> Cfr. per es. loco cit. a pag. 486, vol. (II)<sub>2</sub>, cap. X, n. 29.

si arriva, con ovvie trasformazioni materiali <sup>(1)</sup>, a riconoscere che sussistono (identicamente, rispetto a tutti gli argomenti che vi compariscono) le relazioni

$$(28) \quad \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_r} + \{ \mathcal{H}, f_r \} = 0 \quad (r = 1, 2, \dots, m).$$

Tutto ciò premesso, torniamo alle equazioni differenziali

$$(1) \quad \frac{dp_i}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad \frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (i = 1, 2, \dots, n).$$

Le prime  $m$  del primo gruppo si possono tralasciare senz'altro risguardandole sostituite dagli  $m$  integrali, anzi addirittura dalle (18') che esprimono in termini finiti  $p_1, p_2, \dots, p_m$ , in funzione delle altre incognite  $p_{m+1}, \dots, p_n; q_1, \dots, q_n$  (delle costanti  $c$  e dei parametri  $a$ ).

Le rimanenti  $2n - m$  equazioni (1) si possono scindere in due gruppi, rispettivamente di  $2(n - m)$  e di  $m$  equazioni, scrivendo:

$$(29) \quad \begin{cases} \frac{dp_i}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial q_i} dt, \\ \frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} dt \end{cases} \quad (i = m + 1, \dots, n);$$

$$(30) \quad \frac{dq_r}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_r} dt \quad (r = 1, 2, \dots, m).$$

Se nei secondi membri delle (29) si introducono, al posto delle derivate di  $H$ , le loro espressioni (27) per mezzo delle derivate corrispondenti della funzione ridotta  $\mathcal{H}$ , e si bada alle (30), si può attribuire alle (29) stesse la forma equivalente

$$(A_0) \quad \begin{cases} \frac{dp_i}{dt} = - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} dt + \sum_1^m \frac{\partial f_r}{\partial p_i} dq_r, \\ \frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} dt - \sum_1^m \frac{\partial f_r}{\partial p_i} dq_r \end{cases} \quad (i = m + 1, \dots, n).$$

<sup>(1)</sup> Ibidem, n. 30.



Queste, associate alle (30), formano complessivamente, come già le (29), (30), un sistema differenziale ordinario di rango  $2n - m$ . Ma si dà la circostanza singolarmente favorevole che *da sole le  $(A_0)$  costituiscono un sistema ai differenziali totali illimitatamente integrabile, nelle funzioni incognite  $p_i, q_i$  ( $i > m$ ) delle variabili, risguardate indipendenti,  $t, q_1, q_2, \dots, q_m$* . Questo si dirà *sistema associato* dell'originario sistema imprimitivo d'ordine  $m$ , con riguardo ai suoi  $m$  integrali in involuzione (18), o, ciò che è lo stesso alle (18').

Le condizioni di illimitata integrabilità di  $(A_0)$  sono appunto espresse, come si potrebbe verificare in modo ovvio (1), dalle (26) e (28) che traducono formalmente le nostre ipotesi. Questo consente di considerare isolatamente il sistema  $(A_0)$  nelle  $2(n - m)$  funzioni incognite  $p_i, q_i$  ( $i > m$ ), il quale, essendo completamente integrabile, può ricondursi ad un sistema differenziale ordinario di rango  $2(n - m)$ .

Una volta integrato il sistema  $(A_0)$  e conseguite quindi le funzioni  $p_i, q_i$  ( $i > m$ ) delle  $t, q_1, q_2, \dots, q_m$  (2), basta pensarvi le  $q_1, q_2, \dots, q_m$ , non più come variabili indipendenti, ma come funzioni di  $t$  soddisfacenti alle (30) per avere in sostanza assegnato l'integrale generale dell'originario sistema canonico. Per caratterizzare tali funzioni  $q_r(t)$  ( $r = 1, 2, \dots, m$ ) in modo da verificare anche le (30), tutto si riduce manifestamente a sostituire nei secondi membri delle (30) stesse, al posto delle  $p_i, q_i$  ( $i > m$ ), le loro espressioni in funzione delle  $t, q_1, q_2, \dots, q_m$  risultanti dall'integrazione del sistema  $(A_0)$ , con che la determinazione delle  $q_r(t)$  viene a dipendere

(1) Chi volesse qualche ragguaglio sulla teoria generale dei sistemi ai differenziali totali può consultare le nostre *Lezioni di calcolo differenziale assoluto*, raccolte dal Prof. E. PERSICO. Roma, Stock, 1925, cap. II.

(2) Tali funzioni  $p_i, q_i$  dipenderanno altresì da  $2(n - m)$  costanti di integrazione, e precisamente dai valori iniziali (arbitrari, almeno entro un certo campo)  $p_i^0, q_i^0$  che si vogliono attribuire alle  $p_i, q_i$  ( $i > m$ ), in corrispondenza a valori iniziali pure arbitrari  $t_0, q_1^0, \dots, q_m^0$  delle variabili indipendenti  $t, q_1, \dots, q_m$ .

da un sistema differenziale ordinario di rango  $m$ , e sembra quindi richiedere un'operazione di quest'ordine. In realtà si potrebbe ancora riconoscere che, ricorrendo al metodo di Jacobi per l'integrazione delle  $(A_0)$ , vien fatto di risparmiare l'ultima operazione di rango  $m$ , sostituendola con una semplice quadratura. Ma ciò non ha interesse per l'attuale nostro scopo, mentre importa rilevare che ogni integrale del sistema ai differenziali totali  $(A_0)$  (in cui le  $q_r$  si risguardano come variabili indipendenti assieme alla  $t$ ) lo è a fortiori per il sistema differenziale ordinario costituito complessivamente dalle  $(A_0)$  e dalle (30), e quindi anche per l'originario sistema canonico in cui le  $q_r$  vanno considerate quali convenienti funzioni di  $t$ ). Non solo, ma lo stesso fatto, che da  $(A_0)$  si può senz'altro risalire al sistema canonico, vale anche per eventuali invarianti integrali del sistema  $(A_0)$ .

Diamo intanto un esempio della prima osservazione, riservandoci di illustrare al n. seguente la seconda, che si collega come mostreremo subito dopo, nel modo più diretto ed espressivo, alla teoria degli invarianti adiabatici.

L'integrale del sistema ai differenziali totali  $(A_0)$  che vogliamo intanto segnalare non è altro che quello dell'energia [ridotta a mezzo degli altri integrali conosciuti (18) o (18')]

$$(25') \quad \mathcal{H} = E.$$

Per riconoscere che si tratta effettivamente di un integrale di  $(A_0)$  occorre e basta verificare che

$$d\mathcal{H} = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} dp_i + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} dq_i \right) + \sum_{r=1}^m \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_r} dq_r,$$

quando vi si sostituiscono le espressioni  $(A_0)$  delle  $dp_i$ ,  $dq_i$ , va a zero per qualunque determinazione dei differenziali  $dt$ ,  $dq_r$  delle variabili indipendenti. Che ciò sia segue senz'altro dalle (28). In questo esempio particolare il ritorno al sistema differenziale ordinario non dà nulla di nuovo riportando appunto all'integrale (ridotto) dell'energia.

12. Lo spazio  $\Psi$  a  $2(n - m)$  dimensioni delle fasi  $p_i, q_i$  ( $i = m + 1, m + 2, \dots, n$ ). Il corrispondente volume euclideo quale invariante integrale del sistema  $(A_0)$ . Applicazione al volume  $W_0$  racchiuso in  $\Psi$  da una  $\mathcal{K} = E$ . — Consideriamo una soluzione generica

$$(31) \quad \begin{cases} p_i = p_i(t | q_1, q_2, \dots, q_m) \\ q_i = q_i(t | q_1, q_2, \dots, q_m) \end{cases} \quad (i = m + 1, m + 2, \dots, n)$$

del sistema ai differenziali totali  $(A_0)$ , illimitatamente integrabile, e rappresentiamo separatamente le determinazioni  $t, q_1, \dots, q_m$  delle variabili indipendenti quali punti  $P$  di uno spazio  $\Sigma$  a  $m + 1$  dimensioni, le determinazioni  $p_i, q_i$  delle funzioni quali punti  $M$  di un'altro spazio  $\Psi$  a  $2(n - m)$  dimensioni (spazio delle fasi, ridotto). Alle (31) equivale il fatto geometrico che  $M$  è funzione di  $P$ , univocamente determinata (come, sotto aspetto analitico, abbiamo avuto occasione di ricordare al n. precedente), tostochè sia assegnata la posizione  $M_0$  di  $M$  che corrisponde ad un particolare punto  $P_0$ . Potremo scrivere immaginando sottointeso  $P_0$ ,

$$(31') \quad M = M(P | M_0).$$

Con queste immagini geometriche diviene agevole il caratterizzare a parole un tipico invariante integrale (a  $2(n - m)$  dimensioni) spettante a qualsiasi sistema  $(A_0)$ . Ecco di che si tratta.

Si fissi arbitrariamente (nell'ambito di valori in cui il sistema  $(A_0)$  si comporta regolarmente) una porzione finita  $C_0$  di  $\Psi$ , e sia  $M_0$  un suo punto generico. Consideriamo le soluzioni (31') definite dai singoli punti  $M_0$  di  $C_0$  (risguardati quali iniziali, cioè assunti per un  $P_0$  prefissato). Immaginiamo di far variare  $P$  a partire da  $P_0$ , sempre restando nell'ambito di regolarità delle  $(A_0)$ .

Ad ogni  $P$  siffatto rimane subordinato un campo  $C$  di  $\Psi$ , luogo delle posizioni dei punti  $M$  che, inizialmente, occupavano  $C_0$ .

*Dico che il volume  $W_0$  spettante a  $C$ , in quanto si attribuisca allo spazio  $\Psi$  metrica euclidea, è indipendente da  $P$ .*

Si ha cioè in

$$(32) \quad W_o = \int_C dp_{m+1} \dots dp_n dq_{m+1} \dots dq_n$$

un invariante integrale del sistema ai differenziali totali ( $A_o$ ).

Per giustificarlo comincerò, ad evitare ambiguità, col sostituire  $\partial$  a  $d$  nei differenziali che stanno sotto il segno dell'integrale multiplo, riservando il simbolo  $d$  per i differenziali che si riferiscono al sistema ( $A_o$ ), sia delle variabili indipendenti  $t, q_1, q_2, \dots, q_m$ , sia delle funzioni  $p_i, q_i$  ( $i > m$ ).

Qualunque sia il campo iniziale  $C_o$ , il secondo membro della (32) diviene, a integrazione eseguita, funzione bene determinata di  $P$ , cioè di  $t, q_1, q_2, \dots, q_m$ . Si tratta di stabilire che tale funzione si riduce ad una costante, cioè che il suo differenziale  $dW$  è zero. Attesa l'espressione (32) di  $W_o$ , la quale, ponendo per brevità

$$(33) \quad \partial C = \partial p_{m+1} \dots \partial p_n \partial q_{m+1} \dots \partial q_n,$$

può essere scritta

$$(32') \quad W_o = \int_C \partial C,$$

si ha, col solito algoritmo,

$$dW_o = \int_C \partial C \sum_{i=1}^n \left( \frac{d p_i}{\partial p_i} + \frac{d q_i}{\partial q_i} \right),$$

dove tutto va formalmente come se i rapporti

$$\frac{d p_i}{\partial p_i} = \frac{\partial p_i}{\partial p_i}, \quad \frac{d q_i}{\partial q_i} = \frac{\partial q_i}{\partial q_i}$$

stessero a significare le corrispondenti derivate parziali

$$\frac{\partial(d p_i)}{\partial p_i}, \quad \frac{\partial(d q_i)}{\partial q_i}.$$

Le  $d p_i, d q_i$  devono ritenersi sostituite colle loro espressioni ( $A_o$ ). Attesa la forma canonica (rispetto a ciascuna delle

variabili indipendenti) dei differenziali  $dp_i$ ,  $dq_i$ , forniti dalle  $(A_0)$ , ogni binomio

$$\frac{\partial dp_i}{\partial p_i} + \frac{\partial dq_i}{\partial q_i}$$

si annulla, e con esso  $dW_0$ ,

c.d.d.

Aggiungiamo ora l'ipotesi qualitativa che, per una determinazione generica delle  $q_1, q_2, \dots, q_m$  (ometto la  $t$ , la quale per dato non entra mai esplicitamente), le superficie iso-energetiche (ridotte)

$$(25') \quad \mathcal{K} = E$$

siano chiuse nello spazio  $\Psi$  delle  $p_{m+1}, \dots, p_n; q_{m+1}, \dots, q_n$ , pur potendo in generale variare con  $q_1, q_2, \dots, q_m$ .

Indichiamo in conformità con  $\sigma$  una ben determinata di queste superficie chiuse, che dovrà pensarsi dipendente dalle  $q_1, q_2, \dots, q_m$ , nonchè, al solito, da  $E$ , dalle  $c$  e dalle  $a$ . Per essere  $\mathcal{K} = E$  integrale del sistema  $(A_0)$  ogni punto  $M$  che appartiene a  $\sigma$  inizialmente, ossia per una qualche determinazione delle  $q_1, q_2, \dots, q_m$ , vi appartiene per qualsiasi altra determinazione. Perciò il campo  $C$  racchiuso da una  $\sigma$  (che, anch'esso, varierà in generale colle  $q_1, q_2, \dots, q_m$ ) rimane sempre il corrispondente, nel senso specificato in principio di questo n., della sua determinazione iniziale. Ma il volume di tale campo è un invariante integrale, dunque si ha l'importante corollario che *il volume (euclideo)  $W_0$  racchiuso, nello spazio  $\Psi$  delle  $p_i, q_i$  ( $i > m$ ), da una generica  $\sigma$  di equazione*

$$\mathcal{K} = E$$

*è (a differenza della  $\sigma$  stessa) indipendente dalle  $q_1, q_2, \dots, q_m$ , e quindi funzione soltanto delle costanti di integrazione  $E$  e  $c$ , nonchè dei parametri  $a$  (che eventualmente figurano nella funzione caratteristica  $H$  dell'assegnato sistema canonico).*

13. *Ipotesi più lata concernente la densità delle curve integrali. Proprietà fondamentale di  $W_0$  di essere anche invariante adiabatico.* — L'interesse essenziale delle precedenti considerazioni sta nel fatto che, come già il volume  $2n$ -dimen-

sionale  $V$  per i sistemi quasi ergodici, così, per i sistemi canonici (1) imprimitivi di ordine  $m$ , il volume  $2(n-m)$ -dimensionale  $W_0$  è un *invariante adiabatico*.

La verifica è immediata, semprechè si supponga (cfr. n. 7) che *quasi* tutte le curve integrali del sistema canonico siano dense:

$d$ ) sulla varietà  $\tau$  a  $2n-(m+1)$  dimensioni definita complessivamente dalle  $H = E, F_r = c_r$  ( $r = 1, 2, \dots, m$ ), ossia, più simmetricamente, dalle

$$(20) \quad F_r = c_r \quad (r = 0, 1, 2, \dots, m);$$

o anche soltanto (è questa la condizione meno restrittiva di cui si fece cenno al n. 7)

$d'$ ) sopra una qualunque delle varietà  $\sigma$  a  $2(n-m)-1$  dimensioni,  $H = E$ , di  $\Psi$ , le quali si ottengono attribuendo, in  $H$ , alle  $q_1, q_2, \dots, q_m$  determinazioni arbitrarie (costanti, o magari anche funzioni di  $t$ ).

Naturalmente, se è verificata  $d$ ), lo è in particolare  $d'$ ), ma non viceversa.

Comunque, attesa la proprietà fondamentale (n. prec.) dell'invariante integrale  $W_0$  di essere indipendente dalle  $q_1, q_2, \dots, q_m$ , si è in grado, appoggiandosi su  $d'$ ) di ripetere identicamente, per il volume  $2(n-m)$ -dimensionale  $W_0$  in  $\Psi$  il ragionamento sviluppato al n. 4 a proposito del volume  $2n$ -dimensionale  $V$  in  $\Phi_{2n}$ .

E così rimane acquisita l'annunciata invarianza adiabatica di  $W_0$ .

14. *I vari sistemi associati* ( $A_\alpha$ ) ( $\alpha = 0, 1, \dots, m$ ). *Proprietà comuni. Corollari.* — Per il solito sistema canonico (1) imprimitivo d'ordine  $m$  sussistono le  $m$  equazioni di condizione

$$(H, F_r) = 0 \quad (r = 1, 2, \dots, m)$$

in quanto si suppone che le  $F_r = c_r$  siano altrettanti integrali, e inoltre le  $\frac{m(m-1)}{2}$

$$(F_r, F_s) = 0 \quad (r, s = 1, 2, \dots, m)$$

per l'ipotesi che le  $F$  stesse siano in involuzione. Colle posizioni (19) del n. 7 ( $F_0 = H$ ,  $c_0 = E$ ) i due gruppi si compendiano nell'unico schema

$$(33) \quad (F_r, F_s) = 0 \quad (r, s = 0, 1, \dots, m),$$

in cui tutte le  $F$  si comportano nello stesso modo.

Noi vi siamo pervenuti esprimendo le condizioni necessarie e sufficienti affinchè un sistema canonico di funzione caratteristica  $F_0$  (indipendente da  $t$ ) ammetta gli  $m$  integrali in involuzione (pure indipendenti da  $t$ ) corrispondenti alle rimanenti  $F$ . Ma, attesa la completa simmetria, si può attribuire l'ufficio di  $F_0$  ad una generica altra  $F$ , diciamo per es.

$$F_\alpha,$$

e affermare che ad ogni sistema imprimitivo di ordine  $m$  se ne possono collegare altri  $m$ , aventi rispettivamente per funzione caratteristica  $F_1; F_2; \dots; F_m$  e, ciascuna volta, le rimanenti  $F$  come integrali in involuzione. Per ognuno di questi sistemi differenziali ordinari si ha (sotto specificazioni qualitative di regolarità, risolubilità, ecc.) un sistema associato ( $A_\alpha$ ) ai differenziali totali, costruito secondo il criterio del n. 11. Atteso il diverso algoritmo costruttivo, i vari ( $A_\alpha$ ) riescono in generale diversi l'uno dall'altro. Però la differenza non è così profonda come a priori potrebbe pensarsi: *questi sistemi associati ( $A_\alpha$ ) ammettono tutti — lo mostreremo tra un momento — gli stessi  $2(n - m) - 1$  integrali esenti da  $t$* . In altri termini le  $2(n - m)$  espressioni (31) delle  $p_i, q_i$  ( $i > m$ ) che da essi si traggono per integrazione, se proprio non coincidono, danno luogo, quando se ne eliminino  $t$ , alle stesse  $2(n - m) - 1$  conseguenze.

Per stabilire tale proprietà considereremo insieme i suddetti  $2(n - m) - 1$  integrali indipendenti da  $t$  di un generico sistema ( $A_\alpha$ ), l'( $A_0$ ) del n. 11 per fissare le idee, e le  $m$  equazioni

$$(18') \quad p_r = f_r$$

che definiscono, si può dire, le  $p_1, p_2, \dots, p_m$ , o ciò che è lo stesso, le equivalenti

$$(18) \quad F_r = c_r \quad (r = 1, 2, \dots, m),$$

mostrando che questo complesso di  $2n - (m + 1)$  integrali si identifica con quello definito dal sistema jacobiano

$$(34) \quad (F_r, F) = 0 \quad (r = 0, 1, \dots, m),$$

il quale sistema, simmetrico rispetto a tutte le  $m + 1$   $F$ , possiede precisamente  $2n - (m + 1)$  integrali  $F$  indipendenti tra loro.

All'uopo prendiamo le mosse dalla seguente osservazione di carattere generale: siano  $F_1, F_2, \dots, F_m$ ;  $G_1, G_2, \dots, G_\mu$  due gruppi di funzioni indipendenti di  $2n$  variabili coniugate  $p_i, q_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ), tutte in involuzione tra loro, il che è formalmente espresso da

$$(35) \quad (F_r, F_s) = 0 \quad (r, s = 1, 2, \dots, m);$$

$$(36) \quad (F_r, G_j) = 0 \quad (r = 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, \mu);$$

$$(37) \quad (G_j, G_l) = 0 \quad (j, l = 1, 2, \dots, \mu).$$

Suppongasi che ( $c_r$  designando delle costanti) le  $m$  equazioni

$$F_r = c_r$$

siano risolubili rispetto ad altrettante  $p$  — le prime  $m$  — sotto la forma

$$(18') \quad p_r = f_r \quad (r = 1, 2, \dots, m).$$

Per un lemma noto, già ricordato al n. 11, citaz. (1), le (35) implicano

$$(35') \quad (p_r - f_r, p_s - f_s) = 0 \quad (r, s = 1, 2, \dots, m),$$

e le (36)

$$(36') \quad (p_r - f_r, G_j) = 0 \quad (r = 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, \mu),$$

le prime risultando soddisfatte identicamente (a parentesi calcolate), e le seconde coll'intesa che ogni eventuale  $p_r$  superstite ( $r = 1, 2, \dots, m$ ) venga sostituita da  $f_r$ . Ciò posto, dicasi  $\mathfrak{G}$  ciò che diviene una generica  $G$ , ridotta a mezzo delle (18) [o (18')], pongasi cioè

$$\mathfrak{G}_j = (G_j)_{p_r = f_r} \quad (j = 1, 2, \dots, \mu)$$

Se  $x$  designa uno qualsiasi degli argomenti  $p_{m+1}, \dots,$



$p_n; q_1, q_2, \dots, q_n$ , si ha [come per  $\mathcal{K}$  al n. 11; cfr. equazione (27)]

$$\frac{\partial \mathfrak{S}_j}{\partial x} = \frac{\partial G_j}{\partial x} + \sum_1^m \frac{\partial G_j}{\partial p_s} \frac{\partial f_s}{\partial x}$$

che si può scrivere, finchè  $x$  è diverso da una delle  $p_s$ ,

$$(38) \quad \frac{\partial G_j}{\partial x} = \frac{\partial \mathfrak{S}_j}{\partial x} + \sum_1^m \frac{\partial G_j}{\partial p_s} \frac{\partial (p_s - f_s)}{\partial x}.$$

Ma questa vale anche per  $x$  coincidente con una delle  $p_1, p_2, \dots, p_m$ , per es.  $p_r$ , poichè in tal caso si riduce all'identità

$$\frac{\partial G_j}{\partial p_r} = \frac{\partial \mathfrak{S}_j}{\partial p_r}.$$

Colle espressioni (38) delle derivate di una  $G_j$  (rispetto ad uno qualsiasi dei  $2n$  argomenti  $p_i, q_i$ ), le (36'), avuto riguardo alle (35'), divengono

$$(36'') \quad (p_r - f_r, \mathfrak{S}) = 0$$

colla solita intesa riguardo alle superstiti  $p_1, p_2, \dots, p_m$ . Ma, sviluppando la parentesi, rimane l'analogo della equazione (28) per la  $\mathcal{K}$ , cioè

$$(36''') \quad \frac{\partial \mathfrak{S}_j}{\partial q_r} + \{\mathfrak{S}_j, f_r\} = 0 \quad (r = 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, \mu),$$

e qui si tratta ancora di identità, poichè non vi apparisce più alcuna delle  $p_1, p_2, \dots, p_m$ .

Usando di nuovo le (38) e avendo riguardo alle (36'') e (35'), le (37) assumono la forma ridotta

$$(37') \quad (\mathfrak{S}_j, \mathfrak{S}_l) = 0 \quad (j, l = 1, 2, \dots, \mu),$$

o, se si vuole, mancandone le  $p_1, p_2, \dots, p_m$ ,

$$(37'') \quad \{\mathfrak{S}_j, \mathfrak{S}_l\} = 0 \quad (j, l = 1, 2, \dots, \mu),$$

Traendo partito da queste equivalenze formali è ora assai agevole accertare che, per ogni soluzione  $F$  delle (34),

la relazione  $F = \text{cost.}$ , previa riduzione a mezzo delle (18'), ossia

$$\mathcal{F} = (F)_{p_r=f_r} = \text{cost.},$$

costituisce effettivamente un integrale (esente da  $t$ ) del sistema  $(A_0)$  coordinato ad  $F_0$  secondo la costruzione del n. 11.

Per gli altri  $(A)_\alpha$  varrà poi naturalmente la stessa dimostrazione, salvo una sostituzione circolare sugli indici  $0, 1, \dots, m$  delle  $F$ , con tutte le sue conseguenze.

Ecco la dimostrazione.

Le (34), associate alle (20), esprimono complessivamente che le  $m + 2$  funzioni

$$F_1, F_2, \dots, F_m; F_0 = H, F$$

sono in involuzione tra loro.

Trattando le ultime due alla stregua delle  $G$  di poc'anzi, si può senz'altro affermare che, per la  $\mathcal{F}$ , sussisteranno identicamente le equazioni corrispondenti a (36''') e (37''), cioè

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial q_r} + \{ \mathcal{F}, f_r \} = 0 \quad (r = 1, 2, \dots, m),$$

$$\{ H, \mathcal{F} \} = 0.$$

Queste sono precisamente le condizioni affinché  $\mathcal{F} = \text{cost.}$  sia integrale del sistema  $(A_0)$  del n. 11,

c. d. d.

Rimane pertanto provato che i vari sistemi ausiliari ai differenziali totali  $(A)_\alpha$  ( $\alpha = 0, 1, \dots, m$ ), associati alle equazioni (riducentisi alle (18) per  $\alpha = 0$ ),

$$(39) \quad F_0 = c_0, \dots, F_{\alpha-1} = c_{\alpha-1}, F_{\alpha+1} = c_{\alpha+1}, \dots, F_m = c_m$$

ammettono gli stessi integrali, indipendenti da  $t$ ,  $F = \text{cost.}$ ; e precisamente tutti e soli quelli definiti dal sistema jacobiano (34). Ora in questo è in ogni caso compresa l'equazione

$$(F_0, F) = (H, F) = 0.$$

Perciò tali integrali appartengono tutti anche all'originario sistema canonico.

Del resto, anche senza formule, si può giungere alla stessa conclusione combinando la proprietà fondamentale dei sistemi  $(A_\alpha)$ , testè stabilita, con una osservazione del n. 11 concernente il sistema  $(A_0)$ . Infatti da un lato i vari sistemi ai differenziali totali  $(A_\alpha)$  ( $\alpha = 0, 1, \dots, m$ ) ammettono tutti gli stessi integrali indipendenti da  $t$ ; dall'altro, come fu rilevato al n. 11, ogni integrale di  $(A_0)$  spetta in particolare all'originario sistema canonico. Per conseguenza lo stesso può dirsi per un qualsiasi integrale indipendente da  $t$  di un  $(A_\alpha)$  generico, in quanto esso appartiene pure ad  $(A_0)$ .

Questo modo di ragionare è suscettibile di una estensione importante perchè dal fatto che i vari sistemi  $(A_\alpha)$  ammettono gli stessi integrali indipendenti da  $t$  segue che hanno comune ogni altra proprietà egualmente indipendente da  $t$ ; in particolare, ogni integrale (semplice o multiplo) che sia invariante per uno di essi lo è per tutti gli altri. Qui ancora, siccome al n. 12 fu notato che ogni invariante integrale per  $(A_0)$  lo è a fortiori per l'originario sistema canonico, si conclude che *ogni invariante integrale, in particolare adiabatico, di uno qualsiasi dei sistemi ai differenziali totali  $(A_\alpha)$  è tale anche per l'assegnato sistema canonico.*

15. *Esistenza per ogni sistema imprimitivo d'ordine  $m$  di  $m + 1$  invarianti adiabatici.* — Si è definito al n. 12 [formula (32)] un invariante adiabatico  $W_0$  del sistema  $(A_0)$ .

Per ogni altro  $(A_\alpha)$  si può (soddisfatte che sieno debite circostanze qualitative) costruire in modo analogo un invariante adiabatico  $W_\alpha$ . Per il modo particolare con cui interviene in tale costruzione la funzione  $F_\alpha$ , si hanno ciascuna volta risultati differenti, almeno in generale; donde il teorema:

Un sistema canonico, imprimitivo d'ordine  $m$ , ammette in generale  $m + 1$  invarianti adiabatici, che si presentano, nel modo specificato al n. 12 per  $W_0$ , ciascuno, come volume a  $2(n - m)$  dimensioni di un certo campo, caratterizzato

(nello spazio  $\Psi$  delle  $p_{m+1}, \dots, p_n; q_{m+1}, \dots, q_n$ , trattandovi le  $q_1, q_2, \dots, q_m$  quali parametri) dagli  $m + 1$  integrali conosciuti

$$F_r = c_r \quad (r = 0, 1, \dots, m).$$

16. *Casi particolari. Il teorema del Burgers come immediato corollario del risultato precedente.* — Nel caso classico di Liouville in cui l'ordine di imprimitività è  $m = n - 1$ , si conoscono complessivamente  $n$  integrali indipendenti da  $t$  e in involuzione; e l'integrazione del sistema canonico si riconduce alle quadrature <sup>(1)</sup>. *Un tale sistema ammette in generale* (si vuol dire sotto le condizioni di regolarità, indipendenza, ecc. a lor luogo specificate, e da accertarsi caso per caso)  *$n$  invarianti adiabatici.*

Ciò vale naturalmente anche per il tipo particolare dello Stäckel in cui l'integrazione può eseguirsi col metodo della separazione delle variabili. Infatti questo tipo rientra negli imprimitivi d'ordine  $n - 1$ , possedendo, oltre all'integrale delle forze vive, altri  $n - 1$  integrali quadratici nelle  $p$ , tutti in involuzione tra loro <sup>(2)</sup>.

Sviluppiamo almeno per questo caso il calcolo effettivo degli  $n$  invarianti adiabatici, secondo la teoria generale di cui sopra.

Per convenienza di notazione che apparirà tra un momento, attribuiremo alle  $2n$  variabili coniugate  $p_i, q_i$  gli indici  $0, 1, \dots, n - 1$ , anzichè  $1, 2, \dots, n$ ; in altri termini designeremo con  $p_0, q_0$  le due coniugate denotate finora con  $p_n, q_n$ . Con tale intesa si possono assumere come caratteristiche del tipo di Stäckel le seguenti espressioni delle  $F_r$ :

$$(40) \quad F_r = \sum_0^{n-1} q^{rh} \left( \frac{1}{2} p_h^2 - U_h \right) \quad (r = 0, 1, \dots, n - 1),$$

dove ogni  $U_h$  è funzione soltanto della variabile  $q_h$ , e le

<sup>(1)</sup> Loco cit. a pag. 486, vol. (II)<sub>2</sub>, cap. X, nn. 44, 45.

<sup>(2)</sup> Ibidem, n. 64.

$\varphi^{rk}$  (munite di due indici entrambi variabili fra gli stessi limiti, grazie alla convenzione testè adottata) sono elementi reciproci <sup>(1)</sup> provenienti da  $n$  funzioni

$$\varphi_{rk}(q_k) \quad (r, h = 0, 1, \dots, n-1)$$

ciascuna delle quali dipende dal solo argomento indicato.

Procediamo alla costruzione di  $W_0$  secondo la regola dei n. 11 e 12. Dovremo immaginare risolte le equazioni

$$(18) \quad F_r = c_r \quad (r = 1, 2, \dots, n-1)$$

rispetto a  $p_1, p_2, \dots, p_{n-1}$ , e portare i valori che in tal guisa si ricavano in  $F_0$ , la quale, così ridotta, si designa con  $\mathfrak{F}_0$  e viene a corrispondere alla  $H$  del n. 11.

L'equazione  $\mathfrak{F}_0 = c_0$  che qui fa riscontro alla (25') si presenta in conformità come risultato della eliminazione di  $p_1, p_2, \dots, p_{n-1}$  fra tutte le  $n$  equazioni

$$(20)_s \quad F_r = c_r \quad (r = 0, 1, \dots, n-1),$$

dove le  $F_r$  hanno la forma esplicita (40) dello Stäckel.

Perciò l'equazione suddetta (che ha per noi il maggior interesse, dovendo appunto da essa desumere l'invariante adiabatico  $W_0$ ) equivale necessariamente al risultato dell'eliminazione di  $p_1, p_2, \dots, p_{n-1}$  fra le  $n$  equazioni (20)<sub>s</sub>; o ancora alla espressione di  $p_0$  (in termini delle  $q$  e delle  $c$ ) che si trae dalla risoluzione delle (20)<sub>s</sub> stesse. Usufruendo degli elementi  $\varphi_{r0}$  reciproci dei coefficienti di  $\frac{1}{2}p_0^2$  nelle varie equazioni (20)<sub>s</sub> si ha immediatamente la risolvante

$$(41) \quad \frac{1}{2}p_0^2 = U_0 + \sum_0^{n-1} c_r \varphi_{r0}$$

che equivale ad  $\mathfrak{F}_0 = c_0$  e si ridurrebbe materialmente a tale forma dividendo per  $\varphi_{00}$  e isolando  $c_0$ .

Mentre in generale la  $\mathcal{H}$  del n. 11 poteva dipendere anche dalle  $q_1, q_2, \dots, q_m$ , qui si dà la circostanza particolare che

<sup>(1)</sup> Cioè complementi algebrici divisi per il valore del determinante

in  $\mathfrak{F}_0$  apparisce soltanto  $q_0$ . Lo spazio  $\Psi$  è ora il piano  $p_0, q_0$ , e l'invariante  $W_0$  si riduce per conseguenza all'area di questo piano racchiusa da una curva (41).

Ecco ritrovato l'integrale ciclico

$$J_0 = \oint p_0 dq_0$$

del Sommerfeld come invariante adiabatico. Basta evidentemente una sostituzione circolare sugli indici per trovare gli  $n-1$  altri  $J_\alpha$  ( $\alpha = 1, 2, \dots, n-1$ ).

Come condizioni qualitative tutto si riduce manifestamente:

1°) Alla regolarità delle funzioni (40) e risolubilità delle (20)<sub>s</sub> nel campo dei valori che si considerano; il che, partendo dalle  $\varphi_{rk}(q_k)$ , supposte regolari, è assicurato dal non annullarsi del loro determinante  $\|\varphi_{rk}\|$ .

2°) All'essere chiuse le  $n$  curve analoghe alla (41) nel rispettivo piano  $p_i, q_i$ .

Come si vede, le difficoltà e le discussioni complementari che, secondo le ordinarie dimostrazioni, sembravano necessarie in certi casi di commensurabilità, non si presentano affatto in base alla nostra teoria generale.

17. *Indicazione di ulteriori ricerche.* — Non ci è ora possibile intrattenerci su altri esempi relativi a problemi dinamici di minore imprimitività ( $m < n-1$ ), i quali in certo senso appariscono anche più interessanti, in quanto non integrabili per quadrature; e dobbiamo egualmente limitarci alla semplice affermazione che taluni dei risultati precedenti sono estensibili a sistemi differenziali di forma qualsiasi.



# Über elektrische Momente

von

P. Debye – Leipzig.

## 1. EINLEITUNG.

Aus verschiedenen Anzeichen wurde in 1912 geschlossen <sup>(1)</sup>, dass man zur Erklärung der dielektrischen Eigenschaften der Materie nicht auskommt mit der klassischen Annahme einer durch das Feld erzeugten Ladungsverschiebung im Innern der Molekeln. Es kann dazu ein Effekt treten, der in einer Orientierung des Moleküls besteht, und dieser ist immer dann vorhanden, wenn das Molekül eine solche unsymmetrische Ladungsverteilung zeigt, dass es als elektrischer Dipol wirksam sein kann. Eine Aufgabe entsteht daher durch die Fragestellung, wie man die beiden Effekte, die wir mit den Namen Deformierung und Orientierung unterscheiden wollen, experimentell trennen kann. Es wurde nun damals aus der klassischen Statistik das Resultat abgeleitet, dass der Orientierungseffekt im Gegensatz zu der Deformierung temperaturempfindlich ist. Bezeichnet man das mittlere Moment, welches ein Molekül im Felde  $F$  annimmt, mit  $\alpha F$ , so wollen wir das Produkt von  $\alpha$  mit der Loschmidt'schen Zahl  $N$  und dem Zahlenfaktor  $\frac{4\pi}{3}$  die Molekularpolarisa-

---

<sup>(1)</sup> P. DEBYE, « Physik. Zeitschr. », 13, 97, 1912. Später wurde dieselbe Schlussfolgerung gezogen von J. J. THOMSON, « Phil. Mag. », 28, 757, 1914.

Eine zusammenfassende Darstellung des ganzen Gebietes von P. DEBYE im « Handbuch der Radiologie », Bd. 6, sowie in der demnächst erscheinenden Monographie: Polar Molecules, « Chem. Catalogue Co. », New York, sowie Deutsch bei S. Hirzel, Leipzig.



tion  $P$  nennen. Für diese gilt dann

$$(1) \quad P = \frac{4\pi}{3} N \alpha^2 = \frac{4\pi}{3} N \alpha_0 + \frac{4\pi}{3} N \frac{\mu^2}{3KT}.$$

$P$  kann in  $\text{cm}^3$  gemessen werden, ihr Wert bewegt sich etwa zwischen  $1 \text{ cm}^3$  und  $1000 \text{ cm}^3$ . Der erste Summand misst die Polarisation durch Deformierung und soll mit  $P_0$  bezeichnet werden

$$(2) \quad P_0 = \frac{4\pi}{3} N \alpha_0 ;$$

$\alpha_0$  ist eine Konstante, welche die Beweglichkeit der Ladungsverteilung im Molekül misst.

Der zweite Summand, welcher der absoluten Temperatur  $T$  umgekehrt proportional ist, enthält ausserdem den Wert  $\mu$  des elektrischen Momentes und die Boltzmann'sche Konstante  $k = 1,37 \cdot 10^{-16}$  erg. Er soll mit  $P_1$  bezeichnet werden:

$$(3) \quad P_1 = \frac{4\pi}{3} N \frac{\mu^2}{3KT}$$

Es entsteht nun die Frage, wie man die Molekularpolarisation zu bestimmen und in ihre beiden Bestandteile zu trennen hat.

## 2. ERSTE METHODE ZUR BESTIMMUNG DES ELEKTRISCHEN MOMENTES <sup>(1)</sup>.

Für ein Gas, in dem die gegenseitige Beeinflussung der Molekeln vernachlässigbar klein ist, kann  $P$  sofort aus der gemessenen Dielektrizitätskonstante berechnet werden. Es gilt

$$(4) \quad P = \frac{\epsilon - 1}{3} \cdot \frac{M}{\rho},$$

---

<sup>(1)</sup> Damit, dass hier zwei Methoden als Hauptmethoden besprochen werden, soll nicht etwa gesagt sein, dass keine andere Möglichkeiten bestehen. Besonders interessant sind z. B. in diesem Zusammenhange, die Stern'schen elektrischen Ablenkungen von Molekularstrahlen und Beobachtungen über den Stark-effect an Bandenlinien.

wenn  $M$  das Molekulargewicht und  $\rho$  die Dichte bedeutet. Hat man nun dielektrische Messungen an einem Gase ausgeführt bei verschiedenen Temperaturen, so lässt sich ohne weiteres entscheiden, ob die Molekeln elektrisch dissymmetrisch sind oder nicht. Trägt man nämlich  $P$  als Funktion von  $1/T$  auf, so wird nach (1) im ersten Falle eine gerade Linie entstehen, welche mit der Abscissenaxe einen endlichen Winkel bildet. Im zweiten Falle dagegen wird  $P$  für alle Temperaturen denselben Wert haben und deshalb durch eine Gerade dargestellt sein, die parallel der Abscissenaxe verläuft. Besonders in letzter Zeit sind eine Anzahl Messungen ausgeführt worden, welche diese Erwartung bestätigt haben. Die folgende Tabelle I enthält einige bisher an Gasen erhaltene Resultate, für das Moment  $\mu$ . Dieses nämlich kann ohne weiteres nach (1) berechnet werden auf Grund der beobachteten Neigung im  $P, \frac{1}{T}$  — Diagramm. In dieser Weise wurden alle Zahlenwerte der Tabelle erhalten (Seite 518).

Für die Diskussion der Ergebnisse sei auf den Abschnitt 4 verwiesen.

### 3. ZWEITE METHODE ZUR BESTIMMUNG DES ELEKTRISCHEN MOMENTES.

Für eine Flüssigkeit ist die Berechnung der Molekularpolarisation  $P$  nur möglich mit Hilfe einer Theorie, welche die gegenseitigen Wirkungen der Moleküle berücksichtigt. Das Ergebnis einer solchen Theorie ist die von Mossotti <sup>(1)</sup> und Clausius <sup>(2)</sup> abgeleitete Beziehung

$$(5) \quad P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho},$$

die uns also lehren soll, wie die der Messung nicht direkt

(<sup>1</sup>) O. F. MOSSOTTI, « Mem. di matem. e di fisica in Modena », 24, II, 49, 1850.

(<sup>2</sup>) R. CLAUSIUS, *Die mechanische Wärmetheorie*, vol. II, p. 62, 1879.

TABELLE I

| Substanz                                         | Chemische Formel                               | Moment $\mu$<br>in e. s. E. |
|--------------------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------|
| Argon <sup>(1)</sup> . . . . .                   | A                                              | 0    10 <sup>-18</sup>      |
| Wasserstoff <sup>(1)</sup> . . . . .             | H <sub>2</sub>                                 | 0    "                      |
| Stickstoff <sup>(1)</sup> . . . . .              | N <sub>2</sub>                                 | 0    "                      |
| Chlorwasserstoff <sup>(2)</sup> . . . . .        | HCl                                            | 1,03    "                   |
| Bromwasserstoff <sup>(2)</sup> . . . . .         | HBr                                            | 0,78    "                   |
| Jodwasserstoff <sup>(2)</sup> . . . . .          | HJ                                             | 0,38    "                   |
| Kohlenoxyd <sup>(3)</sup> . . . . .              | CO                                             | 0,12    "                   |
| Schwefelwasserstoff <sup>(4)</sup> . . . . .     | H <sub>2</sub> S                               | 1,10    "                   |
| Schwefeldioxyd <sup>(5)</sup> . . . . .          | SO <sub>2</sub>                                | 1,60    "                   |
| Kohlendioxyd <sup>(6)</sup> . . . . .            | CO <sub>2</sub>                                | 0    "                      |
| Ammoniak <sup>(7)</sup> . . . . .                | NH <sub>3</sub>                                | 1,45    "                   |
| Phosphorwasserstoff <sup>(8)</sup> . . . . .     | PH <sub>3</sub>                                | 0,55    "                   |
| Arsenwasserstoff <sup>(8)</sup> . . . . .        | AsH <sub>3</sub>                               | 0,15    "                   |
| Methan <sup>(9)</sup> . . . . .                  | CH <sub>4</sub>                                | 0    "                      |
| Methylchlorid <sup>(9)</sup> . . . . .           | CH <sub>3</sub> Cl                             | 1,97    "                   |
| Dichlormethan <sup>(9)</sup> . . . . .           | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                | 1,59    "                   |
| Chloroform <sup>(9)</sup> . . . . .              | CHCl <sub>3</sub>                              | 0,95    "                   |
| Kohlenstofftetrachlorid <sup>(9)</sup> . . . . . | CCl <sub>4</sub>                               | 0    "                      |
| Aethan <sup>(10)</sup> . . . . .                 | CH <sub>3</sub> —CH <sub>3</sub>               | 0    "                      |
| Aethylen <sup>(10)</sup> . . . . .               | CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>               | 0    "                      |
| Acetylen <sup>(10)</sup> . . . . .               | CH≡CH                                          | 0    "                      |
| α-Butylen <sup>(10)</sup> . . . . .              | CH <sub>2</sub> =C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | 0,37    "                   |

<sup>(1)</sup> H. v. BRAUNMÜHL, «Phys. Zeitschr.», 28, 141, 1927.

<sup>(2)</sup> C. T. ZAHN, «Phys. Rev.», 24, 400, 1924.

<sup>(3)</sup> H. WEIGT, «Phys. Zeitschr.», 22, 643, 1921; H. v. BRAUNMÜHL, loc. cit.

<sup>(4)</sup> H. v. BRAUNMÜHL, loc. cit.

<sup>(5)</sup> M. JONA, «Phys. Zeitschr.», 20, 14, 1919; C. T. ZAHN, «Phys. Rev.», 27, 455, 1926; H. v. BRAUNMÜHL, loc. cit.

<sup>(6)</sup> Nach Beobachtungen von K. BAEDEKER, «Zeitschr. f. phys. Chem.», 36, 305, 1901; M. JONA, loc. cit.; H. WEIGT, loc. cit., und H. v. BRAUNMÜHL, loc. cit., schien es als ob das CO<sub>2</sub>-Molekül ein kleines elektrisches Moment hat. Neuere Versuche von C. T. ZAHN, loc. cit., und STUART, «Naturwiss.», 16, 27, 1928, machen es sehr wahrscheinlich, dass das Moment Null ist.

<sup>(7)</sup> M. JONA, loc. cit.; C. T. ZAHN, loc. cit., H. E. WATSON, «Proc. Royal Soc.», A, 117, 43, 1927.

<sup>(8)</sup> H. E. WATSON, loc. cit.

<sup>(9)</sup> R. SANGER, «Phys. Zeitschr.», 27, 556, 1926.

<sup>(10)</sup> C. P. SMYTH and C. T. ZAHN, «Journ. Amer. Chem. Soc.», 47, 2501, 1925.

zugängliche Molekularpolarisation aus gemessener Dielektrizitätskonstante, Molekulargewicht und Dichte berechnet werden kann. Der Ableitung jener Beziehung liegt eine sehr einfache Annahme über das molekulare Feld zu Grunde, die sicher nicht mehr zutrifft, wenn wir es mit typischen Dipolflüssigkeiten zu tun haben, die manchmal erhebliche Assoziation zeigen. Wenn auch hierdurch die Verwendung von (5) für *reine Flüssigkeiten* unmöglich gemacht ist, so behält doch der Mossotti-Clausius'sche Ansatz mit grosser Wahrscheinlichkeit seinen Wert für den speziellen Fall *verdünnter Lösungen* einer Dipolsubstanz in dipolfreien Lösungsmitteln. Aus dielektrischen Messungen an solchen Lösungen wird man also auf die Molekularpolarisation der « freien » Dipolmolekeln schliessen können. Dabei ist natürlich das Molekül nicht frei wie im Gase, sondern ist in Wechselwirkung mit den umgebenden Molekeln des dipolfreien Lösungsmittels. Von der Beeinflussung durch gleich gebaute und gleich unsymmetrische Nachbarn ist es aber befreit und zwar in der Grenze für unendlich verdünnte Lösungen vollkommen befreit. Obwohl es nicht ausgeschlossen ist, dass die Dissymmetrie eines Moleküls von den dielektrischen Eigenschaften des umgebenden dipolfreien Lösungsmittels abhängig sein mag, ist vorläufig wenigstens mit einem solchen Effekt praktisch nicht zu rechnen, wie Versuche an derselben Dipolsubstanz in verschiedenen dipolfreien Lösungsmitteln dargetan haben <sup>(1)</sup>.

Das Verfahren, welches auf meine Veranlassung zuerst von L. Lange <sup>(2)</sup> angewandt wurde, besteht praktisch in Folgendem. Man nimmt eine dipolfreie Substanz (z. B. Hexan), misst Dielektrizitätskonstante und Dichte und berechnet erstens aus diesen Daten die Molekularpolarisation

---

<sup>(1)</sup> *Neuere Untersuchungen über diesen Punkt* von J. W. WILLIAMS und Mitarbeiter sind enthalten in den Arbeiten: « Journ. Amer. Chem. Soc. », 49, 1676, 1927; 49, 2408, 1927; 49, 2416, 1927; 50, 94, 1928; 50, 1111, 1928.

<sup>(2)</sup> L. LANGE, Diss. Göttingen 1918, veröffentlicht « Zeitschr. f. Phys. », 333, 169, 1925.

des Lösungsmittels nach (5). Man führt dann dieselben Beobachtungen aus an einer verdünnten Lösung der Dipolsubstanz (z. B. Monochlorbenzol) in dem Lösungsmittel. Aus diesen Daten berechnet man zweitens die Molekularpolarisation der Mischung wieder nach (5), indem man für das Molekulargewicht den Mischwert

$$f_1 M_1 + f_2 M_2$$

einsetzt, wobei  $M_1$  resp.  $M_2$  die Molekulargewichte der beiden Substanzen und  $f_1$  resp.  $f_2$  die Molenbrüche dieser Substanzen bedeuten. Bildet man nun die Differenz der Molekularpolarisation der Mischung einerseits und des Produktes von Molenbruch und Molekularpolarisation des Lösungsmittels andererseits und dividiert diese Differenz durch den Molenbruch der gelösten Substanz, so ist das Resultat die gesuchte Molekularpolarisation des Gelösten. Voraussetzung ist, dass in dem betrachteten Bereiche die Polarisation sich linear mit der Konzentration ändert, was bei genügender Verdünnung stets der Fall ist. Die Bestimmung von  $P$  für das freie Molekül der Dipolsubstanz ist demnach praktisch sehr einfach.

Es verbleibt indessen immer noch die Aufgabe,  $P$  in seine zwei Bestandteile, den Deformierungs- und den Orientierungsanteil, zu trennen. Nun folgt sowohl experimentell, wie theoretisch, dass für Wellenlängen, welche kleiner sind als 1 cm bis 1 mm der Orientierungsanteil verschwindet (vgl. Abschnitt 5). Da ferner nach dem Maxwell'schen Gesetz zwischen Brechungsindex  $n$  und Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  die Beziehung

$$\epsilon = n^2$$

besteht, erhält man einen Wert für den Deformierungsanteil der Molekularpolarisation, indem man den Ausdruck

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

bildet, d. h. indem man die Molekularrefraktion  $R$  berechnet.

Nun ist natürlich der Wert von  $R$  davon abhängig, für welche Wellenlänge man  $n$  bestimmt hat. Um daher auf den wirklichen Wert des Deformierungsanteils zu kommen, müsste mit  $R$  eine Extrapolation in das Gebiet langer Wellen vorgenommen werden. Das praktische Verfahren, das sich im Laufe der Zeit ausgebildet hat, besteht darin, diese Extrapolation ganz zu unterlassen und den Deformierungsanteil  $P_0$  direkt gleich  $R$  zu setzen <sup>(1)</sup>. Man macht so bewusst einen Fehler, aber für alle typischen Dipolsubstanzen ist dieser Fehler gering, weil bei dieser die totale Polarisierung viele Male grösser ist, als der Deformierungsanteil. So ist z. B. für Wasser gelöst in Benzol, nach neueren Messungen von Williams, die Molekularpolarisation gleich  $64 \text{ cm}^3$ , während die Refraktion für Na-D-Licht  $4 \text{ cm}^3$  ist. Man kann nunmehr sofort aus (1) einen angenäherten Wert für das elektrische Moment berechnen. Es hat sich experimentell gezeigt, dass in allen typischen Fällen der Fehler in  $\mu$  sehr klein ist. Bedenklich wird das Verfahren indessen, wenn der Deformierungsanteil mit dem Orientierungsanteil von gleicher Grössenordnung ist. Dann bleibt nur die erste Methode übrig, welche beide Anteile auf Grund des Temperatureffektes trennt. Von diesem Gesichtspunkte aus ist die Tatsache wichtig, dass neuerdings Smyth den experimentellen Nachweis führen konnte, dass die durch (1) dargestellte einfache Temperaturabhängigkeit auch für verdünnte Lösungen von Dipolsubstanzen in Hexan sich praktisch in einem grossen Temperaturbereich bewährt <sup>(2)</sup>.

Die folgende Tabelle II enthält eine kleine Auswahl von Angaben über einige Momente, die nach der zweiten Methode, hauptsächlich von Williams, (bei  $25^\circ\text{C}$ ) bestimmt worden sind.

---

<sup>(1)</sup> J. ERRERA; (vgl. z. B. die Zusammenstellung « Phys. Zeitschr. », 27, 764, 1927) zieht gelegentlich statt der Molekularrefraktion die Molekularpolarisation des festen Zustandes vor.

<sup>(2)</sup> Eine eingehende Diskussion über die Molekularpolarisation und ihre Trennung in Einzelbeiträgen von L. EBERT, « Zeitschr. f. phys. Chemie », 113, 1, 1924; 114, 430, 1924.

TABELLE II.

| Substanz                    | $P_1$ (cm <sup>3</sup> ) | Moment $\mu$<br>in e. s. E. |
|-----------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| Toluol . . . . .            | 6                        | $0,52 \cdot 10^{-18}$       |
| Nitrobenzol . . . . .       | 316                      | 3,90 „                      |
| o - Xylol . . . . .         | 6                        | 0,52 „                      |
| p - Xylol . . . . .         | 1                        | 0,06 „                      |
| o - Dinitrobenzol . . . . . | 765                      | 6,05 „                      |
| m - Dinitrobenzol . . . . . | 303                      | 3,81 „                      |
| p - Dinitrobenzol . . . . . | 3                        | 0,32 „                      |
| o - Nitrotoluol. . . . .    | 293                      | 3,75 „                      |
| m - Nitrotoluol. . . . .    | 369                      | 4,20 „                      |
| p - Nitrotoluol. . . . .    | 425                      | 4,50 „                      |
| Aethylaether . . . . .      | 33                       | 1,24 „                      |
| Wasser . . . . .            | 60                       | 1,70 „                      |
| Aethylalkohol . . . . .     | 57                       | 1,63 „                      |
| Propylalkohol . . . . .     | 50                       | 1,53 „                      |
| Phenol . . . . .            | 61                       | 1,70 „                      |
| Zinntetrajodid . . . . .    | 0                        | 0 „                         |
| Silberperchlorat . . . . .  | 461                      | 4,70 „                      |

#### 4. DAS ELEKTRISCHE MOMENT UND DIE ANORDNUNG DER ATOME.

Es ist von Interesse, die durch  $\mu$  in absolutem Masse gemessene elektrische Dissymmetrie oder Polarität der verschiedenen Molekeln in Zusammenhang zu setzen mit ihrer chemischen Konstitution. Das soll hier an Hand der in den beiden Tabellen I und II enthaltenen Angaben geschehen. Von vornherein mag bemerkt werden, dass in dieser Diskussion die Liste der interessante Fälle noch lange nicht erschöpft ist (<sup>1</sup>).

Gehen wir Tabelle I durch, so haben wir zunächst ein einatomiges und zwei zweiatomige Molekeln, die aus gleichen

(<sup>1</sup>) Ein besonders interessanter Fall bei den Cis-Trans-Isomeren des Dichloraethylens wird diskutiert von J. ERRERA et M. LEFINGLE, *Acad. Royale de Belgique*, p. 150, 1925; J. ERRERA, *Acad. Royale de Belgique*, p. 154, 1925; „*Journ. de Phys.*“, 6, 390, 1925 (vgl. auch die Zusammenfassung „*Phys. Zeitschr.*“, loc. cit.).

Atomen bestehen. Wir haben noch kein Moment <sup>(1)</sup>. Sobald die Atome verschieden sind, stellt sich indessen ein Moment ein, wie die folgenden 4 Beispiele (HCl, HBr, HJ, CO) zeigen. Dreiatomige Molekeln mit zwei gleichen Atomen ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ) sind im allgemeinen dissymmetrisch. Nur  $\text{CO}_2$  scheint eine Ausnahme zu bilden. Sehr wahrscheinlich haben solche Molekeln im allgemeinen die bekannte von Hund diskutierte Dreieckstruktur. Man kann vermuten, dass diese Struktur ausnahmsweise bei  $\text{CO}_2$  nicht auftritt, vielleicht wegen der gerigen Polarisierbarkeit des zentralen C-Atoms. Die Moleküle  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$  haben Momente und haben wahrscheinlich eine pyramidale Struktur (N, P, As an der Spitze, die H-Atome an den Ecken einer dreieckigen Basisfläche). Die Reihe  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  zeigt in klarer Weise, wie die tetraedrische Symmetrie, welche bei den Endgliedern  $\text{CH}_4$  und  $\text{CCl}_4$  vorhanden ist und dem Momente Null entspricht, durch Substitution von ein, zwei oder drei Cl-Atomen an Stelle von H so gestört wird, dass ein Moment entsteht. Die vier letzten Beispiele der Tabelle I zeigen, dass im Gegensatze zu gelegentlich geäußerten Meinungen, eine Doppelbindung oder eine dreifache Bindung zweier C-Atome an sich noch keine elektrische Dissymmetrie herbeiführt. Erst wenn, wie im  $\alpha$ -Butylen, die Doppelbindung nicht in der Mitte der Kette gelegen ist, tritt ein Moment auf.

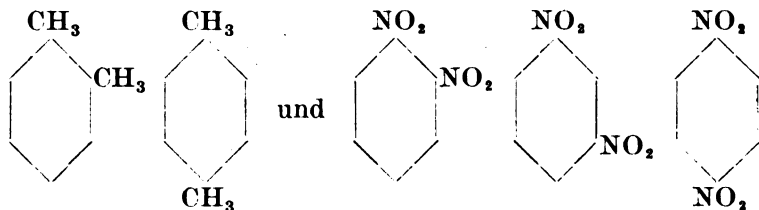
Verfolgen wir nun in gleicher Weise die in Tabelle II aufgeführten Beispiele, so zeigt zunächst das Toluol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ) und das Nitrobenzol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ), dass durch Anbringung einer Seitengruppe an den symmetrischen Benzolring eine elektrische Dissymmetrie entsteht, deren Betrag allerdings wesentlich von der substituierten Gruppe abhängt. Die Werte

---

<sup>(1)</sup> Die Frage, ob auch  $\text{J}_2$  symmetrisch ist, wurde neuerdings von Williams angeschnitten (« Phys. Zeitschr. », 29, 1111, 1928). Dort neben der Diskussion der chemischen Zusammenhänge auch die Zusammenfassung seiner Resultate aus dem « Journ. Amer. Chem. Soc. », loc. cit.).

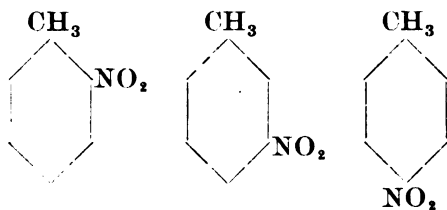


für *o*-Xylol und *p*-Xylol, sowie für *o*-, *m*-, *p*-Dinitrobenzol



zeigen, wie zwei gleiche Gruppen zusammenwirken. Sind sie an den beiden entgegengesetzten Enden des Benzolringes (in *p*-Stellung) substituiert, dann heben sie sich in ihrer Wirkung gegenseitig auf, und das Molekül ist wieder symmetrisch geworden <sup>(1)</sup>.

Durch die Werte für die drei folgenden Molekeln wird illustriert wie zwei verschiedene Gruppen ( $\text{CH}_3$  und  $\text{NO}_2$ ) zusammenwirken



Das moment des ersten Moleküls ist kleiner als das von Nitrobenzol; in der Ortho-Stellung kompensieren sich also die Wirkungen von  $\text{CH}_3$  und  $\text{NO}_2$  teilweise. Dagegen ist das Moment des dritten Moleküls grösser als das von Nitrobenzol; in Para-Stellung unterstützen sich also die beiden Gruppen gegenseitig. Das ist verständlich als eine Folge des auch sonst angenommenen elektrischen Gegensatzes zwischen  $\text{CH}_3$  und  $\text{NO}_2$ , der vergleichbar ist mit dem Gegensatz zwischen den Ionen K und Cl in KCl.

<sup>(1)</sup> Wegen der Ungenauigkeit der zweiten, hier benutzten Methode geben *p*-Xylol und *p*-Dinitrobenzol kleine  $\mu$ -Werte, die im Sinne per Methode als von Null nicht unterschieden anzusehen sind.

Die beiden folgenden Molekeln Aethylaether ( $C_2H_5OC_2H_5$ ) und Wasser ( $HOH$ ) haben beide ein Moment, sehr wahrscheinlich infolge Anordnung der Atome oder Atomgruppen in Dreiecksform.

Die beiden angeführten Alkohole  $C_2H_5OH$  und  $C_3H_7OH$ , sowie, das Phenol  $C_6H_5OH$  verdanken ihre Dissymmetrie der OH-Gruppe. Die Zahlenwerte für die Momente zeigen, dass der Einfluss dieser Gruppe in den einzelnen Fällen nicht stark verschieden ist. Insbesondere zieht eine Verlängerung der Kette bei den Alkoholen keine entsprechende Vergrößerung des Momentes nach sich.

Schliesslich sind noch zwei anorganische Molekeln aufgeführt. Das Zinntetrajodid ( $SnJ_4$ ) ist symmetrisch und dürfte daher eine Anordnung der J-Atome in den Ecken eines Tetraeders mit Sn im Mittelpunkt aufweisen. Dagegen hat das Silberperchlorat ( $Ag Cl O_4$ ) sogar ein sehr grosses Moment, wie man es erwarten wird in der Annahme, dass die Ionen  $Ag$  und  $ClO_4$  keine sehr grosse Kompensation ihrer momenterzeugenden Wirkung durch Polarisierung erfahren haben.

Durch die aufgeführten Beispiele ist wohl gezeigt, dass ein inniger Zusammenhang zwischen der durch das elektrische Moment absolut gemessenen Polarität und dem Bau der Molekeln besteht. Man darf daher erwarten, dass selbst so einfache Messungen, wie sie zur Anwendung der zweiten Methode nötig sind, wertvolle Aufschlüsse über die Konstitution auch in strittigen und ungeklärten Fällen liefern werden <sup>(1)</sup>. Dieses, trotzdem sie ihrer Natur nach nur Näherungswerte für das Moment liefern können, dessen einwandfreie Bestimmung die Ausführung von Messungen des Temperatureffektes verlangt.

---

<sup>(1)</sup> Von aktuellem Interesse ist, z. B. die Anwendung der Methode zur Entscheidung der von K. Weissenberg (zusammenfassende Darstellung « Phys. Zeitschr. », 28, 829, 1927) aufgeworfenen Frage nach der Richtung der Kohlenstoffvalenzen, ausgeführt von L. EBERT, « Naturwiss. », 15, 669, 1927 (Vorläufige Mitteilung).

## 5. DIE DRUDE'SCHE DISPERSION FÜR LANGE WELLEN IN FLÜESSIGKEITEN.

In Abschnitt 3 wurde bemerkt, dass der Orientierungsanteil für hohe Frequenzen verschwindet und dort nur der Deformierungsanteil übriggeblieben ist. Für typische Dipolmoleken hat man also eine stark ausgesprochene anomale Dispersion zu erwarten, die bei elektrisch symmetrischen Molekeln fehlen sollte. In der Tat hat Drude<sup>(1)</sup> diese Erscheinung gefunden in Flüssigkeiten, deren Molekeln besondere Gruppen, wie OH oder NO<sub>2</sub>, enthalten. Jetzt werden wir vermuten, dass der Effekt allgemein dann auftritt, wenn das Molekül ein elektrisches Moment besitzt.

Für die Diskussion des Drude'schen Effektes ist es wesentlich gleich von vornherein zu unterscheiden zwischen Flüssigkeiten und Gasen.

Im ersteren Falle sind die Molekeln in ihrer Bewegung stark gestört durch ihre Nachbarn. Infolgedessen wird hier eine Relaxationszeit der Einstellung bestehen und werden Resonanzeffekte, die bei Gasen praktisch allein vorhanden sind, erst in zweiter Linie in Betracht zu ziehen sein. Eine rohe Schätzung jener Relaxationszeit wird man erhalten können, wenn man die Rotationsbewegung der Molekeln als behindert ansieht durch Kräfte, die wie bei der Brown'schen Bewegung als Reibungskräfte in die Rechnung einzusetzen sind und der Grössenordnung nach mit den Reibungskräften übereinstimmen, die eine rotierende Kugel von molekularen Dimensionen erfahren würde. In der Tat folgt aus einer solchen Schätzung, dass das charakteristische Dispersionsgebiet in einem Wellenbereich etwa zwischen 1 cm und 1 m Wellenlänge zu suchen sein wird. Dieses ist aber gerade der Bereich, in dem Drude seine Dispersion gefunden hat<sup>(2)</sup>.

---

(1) P. DRUDE, « Zeitschr. f. phys. Chem. », 23, 257, 1897 (Zusammenfassung).

(2) P. DEBYE, « Ber. d. D. phys. Ges. », 15, 777, 1913; J. H. TUMMERS, Diss. Utrecht 1914.

Aus dem Vergleich des Effektes der gegenseitigen Behinderung mit den makroskopischen Reibungskräften, wird man zu schliessen haben, dass die Drude'sche Dispersion stark temperaturempfindlich ist, denn die innere Reibung hat einen sehr grossen Temperaturkoeffizienten. Das trifft in Wirklichkeit zu und liefert damit eine wertvolle qualitative Bestätigung der Grundidee.

Die Formeln, welche den Verlauf der Dielektrizitätskonstante als Funktion der Frequenz beschreiben, sind mit Hilfe der geschilderten Grundannahmen abgeleitet worden. Da sie sich auf Flüssigkeiten beziehen müssen, ist es notwendig, die gegenseitigen elektrischen Wirkungen der Molekeln mit in Rechnung zu ziehen. Das geschah auf Grund der Mossotti-Clausius'schen Ansatzes in Ermangelung einer besseren Theorie. Wie schon im dritten Abschnitt in anderem Zusammenhang hervorgehoben wurde, ist ein solches Verfahren eigentlich nicht zulässig. Man darf daher von den Formeln in ihrer Anwendung auf reine Dipolflüssigkeiten nicht mehr erwarten, als dass sie die Erscheinungen qualitativ beschreiben. In dieser Hinsicht besteht eine vollkommene Analogie zwischen jenen Formeln und der van der Waals'schen Gleichung, die ebenfalls nur eine qualitative Beschreibung der Verflüssigung leistet.

Hat man seine Ansprüche in diesem Sinne beschränkt, so leistet die Theorie in der Tat, was von ihr vernünftigerweise gefordert werden kann. Sei  $\omega$  die Frequenz,  $\rho$  die für die Drehung massgebende Reibungskonstante,  $k$  die Boltzmann'sche Konstante und  $T$  die absolute Temperatur, so folgt, dass die Erscheinungen Funktionen der Kombination

$$\frac{\rho\omega}{kT}$$

sind. Nun kann der Zahlenwert dieser Kombination in zwei Weisen geändert werden.

Man kann erstens die Temperatur konstant halten und die Frequenz ändern. Man beobachtet dann die anomale Dispersion in der üblichen Drude'schen Art; in typischen

Fällen ein starker Abfall der Dielektrizitätskonstante mit zunehmender Frequenz. Man kann aber auch zweitens die Frequenz konstant halten und die Temperatur ändern. Insbesondere wegen des Zusammenhanges von  $\rho$  mit der inneren Reibung wird der Zahlenwert der Kombination mit abnehmender Temperatur stark zunehmen. Die Theorie führt demnach zu einer Art Verschiebungsgesetz und man wird zu erwarten haben, dass bei der Temperaturerniedrigung eine ähnliche Dispersionskurve durchlaufen wird, wie im ersten Versuch, vorausgesetzt, dass man von vorn herein die konstante Frequenz genügend gross gewählt hat, um überhaupt das Dispersionsgebiet zu treffen.

Neuerdings sind eingehende Versuche dieser Art ausgeführt worden von San-ichiro Mizushima <sup>(1)</sup> an Alkoholen. Sie bestätigen durchweg die Erwartung und sind sogar quantitativ darstellbar, indem  $\rho$ , wie für makroskopische Kugeln mit Hilfe der Stokes'schen Formel mit dem Koeffizienten der inneren Reibung verknüpft wird.

Darüber hinaus folgt aus der theoretischen Diskussion, dass im Dispersionsgebiet sich eine Phasendifferenz einstellt zwischen der elektrischen Feldstärke und der von ihr erzeugten Polarisierung. Nach bekannten Regeln muss diese Phasendifferenz zu einer Absorption Anlass geben, die im Dispersionsgebiet am grössten und auf beiden Seiten nach längeren und nach kürzeren Wellen hin wieder verschwindet.

Bemerkenswerterweise ist die Drude'sche Dispersion stets von einer starken Absorption begleitet. Ausserdem konnte Mizushima im Sinne des Verschiebungsgesetzes feststellen, dass auch bei seinen Versuchen (Frequenz konstant, Temperatur veränderlich) bei abnehmender Temperatur die Absorption zunächst steigt, ein Maximum erreicht und dann wieder abfällt.

Die quantitative Darstellung wird aber stets zu leiden

---

<sup>(1)</sup> SAN-ICHIRO MIZUSHIMA, « Bull. of the Chem. Soc. of Japan », vol. I, pp. 47, 83, 115, 143, 1926; abgekürzte Darstellung: « Phys. Zeitschr. », 28, 418, 1927.

haben unter der Einführung des nichtzutreffenden Mossotti-Clausius'schen Ansatzes. Da eine theoretische Verbesserung dieses Ansatzes auf mindestens ebenso erhebliche mathematische Schwierigkeiten stösst, wie die Verbesserung der van der Waals'schen Gleichung, scheint es empfehlenswert, die Versuche so einzurichten, dass die einfache Theorie auf sie anwendbar wird. Das kann im Sinne des dritten Abschnittes geschehen, wenn in Zukunft Dispersionsmessungen ausgeführt werden an verdünnten Lösungen von Dipolmolekeln in dipolfreien Lösungsmitteln. Durch geeignete Wahl des Lösungsmittels sollte man es dann ausserdem in der Hand haben, das Dispersionsgebiet nach bequem zugänglichen Wellenlängengebieten hin zu verlagern.

## 6. DISPERSION IN DIPOLGASEN.

In Gasen fehlt die gegenseitige Störung der Molekeln, welche die Lage des Drude'schen Dispersionsgebietes in Flüssigkeiten bedingte, nahezu ganz. Das bedeutet natürlich nicht, dass die Dispersion an sich fehlt. Wohl aber muss dieselbe jetzt einen ganz anderen Charakter haben. Nach der Quantentheorie wird ein Dipolgas eine Serie von Absorptionsstreifen an diejenigen Stellen aufweisen, deren Frequenz im Sinne der Bohr'schen Beziehung dem Übergange von einer Quantenrotation zu einer der nächstbenachbarten entspricht. Auch der Brechungsindex eines Dipolgases muss in der Nähe einer solchen Linie anomale Dispersion zeigen, wie er das ähnlich in Natriumdampf z. B. in der Nähe der *D*-Linie tut. Will man deshalb die Dielektrizitätskonstante eines Gases berechnen, so kann man am besten von vorn herein die Frequenzabhängigkeit mit berücksichtigen und das Problem des Lichtdurchganges durch ein Dipolgas nach den Regeln der Quantentheorie studieren. Das Resultat ist dann eine Kramers'sche Dispersionsformel, in der die Quantenübergänge zwischen den verschiedenen Rotationszuständen als Resonatoren symbolisiert erscheinen, deren Amplitude nach der modernen Quantentheorie von Heisenberg, Born, de Broglie

und Schrödinger berechenbar ist. Es möge hier genügen, ein charakteristisches Merkmal dieser Formel hervorzuheben, das von Interesse ist im Zusammenhang mit der Frequenzabhängigkeit der Drude'schen Dispersion.

In Dipolflüssigkeiten ist die Dielektrizitätskonstante, wenn man von langen zu kurzen Wellen fortschreitet, zunächst relativ gross und unveränderlich, um dann bei Erreichung des Dispersionsgebietes, allmählich abzufallen. Zunächst wird in einem Gase nach der Quantentheorie für gewöhnlich eine merkbare Dispersion erst bei wesentlich kürzeren Wellen auftreten. Dann aber wird der Brechungsindex bei weiterem Fortschreiten auf die erste Absorptionslinie zu nicht kleiner werden, sondern, wie man bei der Annäherung an eine Absorptionslinie erwartet, ansteigen. Im ganzen Gebiete der Bande von Absorptionslinien wird es also in der Nähe jeder Linie ein Dispersionsgebiet der üblichen Art geben. Erst nachdem das Bandensystem praktisch durchschritten ist, wird der Brechungsindex auf seinen « optischen » Wert abgefallen sein. Versuche über diese Dispersion im Rotationspektrum liegen noch nicht vor.

Neben der Dispersion ist noch von wesentlichem Interesse der absolute Wert der durch Dipole verursachte Molekularpolarisation für die Frequenz Null. Aus der Quantentheorie in ihrer nunmehr veralteten Form schien hervorzugehen, dass jene Polarisation zwar wie in Gleichung (1) für genügend hohe Temperaturen wieder dem Ausdrucke  $\frac{\mu^2}{kT}$  proportional ist. Die Proportionalitätskonstante ergab sich aber nicht gleich  $\frac{1}{3}$  und schien ausserdem abhängig zu werden von der Massenverteilung im Molekül (1). Die moderne Quantentheorie hat diesen Schluss nicht bestätigt (2), der

(1) W. PAULI, « Zeitschr. f. Phys. », 6, 319, 1921; L. PAULING, « Proc. Nat. Acad. Washington », 12, 32, 1926; « Phys. Rev. », 27, 568, 1926.

(2) L. MENSING und W. PAULI, « Phys. Zeitschr. », 27, 509, 1926; R. DE KRONIG, « Proc. Nat. Acad. Washington », 12, 488, 1926; C. MANNEBACK, « Phys. Zeitschr. », 27, 563, 1926; J. H. VAN VLECK, « Phys. Rev. », 29, 727, 1927.

Faktor hat jetzt wieder unabhängig von der Massenverteilung den klassischen Wert  $\frac{1}{3}$ . Sowohl der alten wie der neuen Quantentheorie ist indessen gemeinsam, dass das Temperaturgesetz, bei tiefen Temperaturen abgeändert werden muss. Es sind aber, selbst bei leichten Molekeln, die Temperaturen, bei denen dieser Einfluss merkbar wird, so tief, dass der Effekt bisher noch nicht experimentell nachgewiesen worden ist.





# Der Einfluss der Temperatur auf die Röntgenstrahlinterferenzen

von

M. v. Laue – Berlin

Fällt homogenes Licht auf einen bewegten Körper, so ist das Licht, welches als gespiegelte oder gestreute Strahlung von diesem ausgeht, in der Schwingungszahl verändert. Das ist als « Dopplersche Prinzip » wohl bekannt für gleichförmige Bewegung. Aber auch jede andere Bewegung muss spektrale Änderungen hervorrufen, z. B. die Bewegung eines Atoms um eine Ruhelage.

Diese setze sich aus Sinusschwingungen von den Frequenzen  $\omega_\alpha$  zusammen. Den Fahrstrahl vom Ruhepunkt zum augenblicklichen Ort des Atoms kann man dann stets durch die Summe

$$\sum_{\alpha} \mathbf{a}_\alpha \cos \omega_\alpha t + \mathbf{b}_\alpha \sin \omega_\alpha t$$

ausdrücken, wenn die Vektoren  $\mathbf{a}_\alpha$  und  $\mathbf{b}_\alpha$  geeignet gewählt werden. Es wäre aber äusserst schwierig und unübersichtlich, wollte man für alle unter dies Gesetz fallende Bewegungen die spektrale Zusammensetzung der Streustrahlung ermitteln.

---

(<sup>1</sup>) Bericht über eine Arbeit des Verfassers in den « Annalen der Physik », 81, 877, 1926. Dasselbst findet man auch die vollständige Literatur.

Hingegen ist das leicht, wenn die Voraussetzungen erfüllt sind. Klein gegen 1 sind die Zahlen:

$$\frac{1}{c} \sum_{\alpha} \omega_{\alpha} a_{\alpha}, \quad \frac{1}{c} \sum_{\alpha} \omega_{\alpha} b_{\alpha},$$

$$\frac{\nu}{c^2} \sum_{\alpha} \omega_{\alpha} a_{\alpha}^2, \quad \frac{\nu}{c^2} \sum_{\alpha} \omega_{\alpha} b_{\alpha}^2.$$

Dabei bedeutet  $\nu$  die Frequenz des einfallenden Lichts,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit. Es treten dann nämlich <sup>(1)</sup> neben der ursprünglichen Frequenz  $\nu$  alle die auf, welche sich aus  $\nu$  und den  $\omega_{\alpha}$  mittels positiver oder negativer ganzer Zahlen  $p_{\alpha}$  nach dem Schema  $\nu + \sum_{\alpha} p_{\alpha} \omega_{\alpha}$  ableiten lassen. Die

Amplituden dieser verschiedenen Schwingungen sind durch gewisse Besselsche Funktionen bestimmt, und es wäre im Prinzip möglich, dass die ursprüngliche Schwingung gegenüber den spektral veränderten ganz zurücktritt. Wachsen die  $p_{\alpha}$ , so werden die zugehörigen Intensitäten selbstverständlich schliesslich unmerklich klein.

Die obigen Voraussetzungen finden sich nun bei der Prüfung der thermischen Atombewegungen in einem Raumgitter und für einfallende Röntgenwellen stets erfüllt. Also muss man in der spektralen Veränderung die Ursache für den Temperatureinfluss auf die Röntgenstrahlinterferenzen suchen. Die bekannte, wohlausgebreitete Theorie dieser Erscheinung lässt das zwar nicht unmittelbar erkennen. Debye <sup>(2)</sup> umging die Berücksichtigung der spektralen Änderungen mittels eines Kunstgriffs, auf den wir sogleich näher eingehen wollen. Aber jedenfalls muss es möglich sein, auch ohne diesen Kunstgriff jenen Einfluss zu untersuchen. Das ist das Ziel der Arbeit, über welche wir hier berichten.

Der erwähnte Kunstgriff beruht auf der Tatsache, dass

<sup>(1)</sup> a. a. O. Gleichung. (8)

<sup>(2)</sup> P. DEBYE - « Verh. i. D. Phys. Ges. », 13, 733 (1913); « Ann. d. Phys. », 43, 43, 1914.

die Frequenzen  $\omega_\alpha$  für den in Rede stehenden Fall höchstens nur etwa ein Milliontel der Frequenz  $\nu$  sind. Jede Intensitätsberechnung bedeutet Mittelung elektromagnetischer Energie über eine Zeit, die gegen die in Frage kommenden Lichtperioden gross ist. Hier kann man solche Zeiten dafür benutzen, dass die Perioden  $\frac{2\pi}{\omega_\alpha}$  der Atomschwingungen noch klein dagegen sind, dass sich also das Atom in ihnen sehr wenig von seinem Platze bewegt. Das tut Debye und berechnet für jeden derartigen Zeitabschnitt den Interferenzeffekt des Raumgitter so, als ob die Atome ruhten, wenn auch in Lagen, die von den Gitterpunkten abweichen. Das Ergebnis hängt natürlich ganz von den gewählten Atomstellungen ab. Um die beobachtete Intensität zu erhalten, muss man noch jede der so gefundenen Intensitäten mit der Zeitdauer der zugehörigen Atomlagen multiplizieren und dann addieren.

Debyes Verfahren hat den Vorteil, dass es nur mit einer Strahlungsfrequenz zu rechnen braucht; dagegen den Nachteil, dass es die spektralen Veränderungen in der Streustrahlung nicht hervortreten lässt. Das ist freilich kein wirklicher Fehler. Denn wenngleich die Streustrahlung innerhalb jedes der genannten Zeitabschnitte mit guter Annäherung als Sinuswelle angesehen wird, so treten doch beim Uebergang von einem zum anderen Zeitabschnitt Phasensprünge und Amplitudenänderungen auf; die beiden Sinuskurven passen nicht genau zueinander. Betrachtet man die ganze auf viele solche Abschnitte bezügliche Schwingung, so kann man sie nicht mehr durch eine Sinuskurve darstellen, sondern braucht notwendig viele, in der Frequenz etwas verschiedene. Das ist aber nichts wesentlich anderes, als die oben erwähnte spektrale Aenderung.

Man lässt die wahren Verhältnisse wohl klarer hervortreten, wenn man sogleich die verschiedenen Schwingungen betrachtet und dann die Intensität durch Mittelungen über eine Zeit berechnet, welche nicht nur gegen die Lichtperioden, sondern auch gegen die Perioden der Atomschwingungen gross ist. Das tut die erwähnte Arbeit. Man muss dann

natürlich bedenken, dass die verschiedenen Schwingungen nicht miteinander interferieren, sondern ihre Intensitäten addieren. Mittelt man über so kurze Zeiten, wie Debye, so verhält es sich damit anders.

Zur Durchführung des Planes bedarf man gewisser Ansätze über die Atombewegungen. Aus historischen und Einfachheitsgründen wird man zunächst einmal die Annahme unabhängig voneinander nach einem Sinusgesetz mit derselben Frequenz  $\omega$  schwingender Atome machen. Man findet einen Schwächungsfaktor für die Interferenzmaxima von demselben Wert, wie Debye <sup>(1)</sup> unter derselben Voraussetzung, und dementsprechend auch Streustrahlung von der von ihm berechneten Intensität <sup>(2)</sup>. Aber während die Interferenzmaxima ihr Dasein nur dem spektral unveränderten Röntgenlicht verdanken, besteht die Streustrahlung zum Teil aus dem spektral veränderten Röntgenlicht, bei dem alle Frequenzen  $\nu + p\omega$  vorkommen.

Dem wirklichen Schwingungsvorgang weit näher kommt aber die andere in den einschlägigen Arbeiten schon längst eingeführte Annahme, dass im Raumgitter die vom Born zuerst betrachteten Eigenschwingungen thermisch angeregt sind. Dann hängen die Bewegungen seiner Atome miteinander zusammen; bei jedem Atom finden sich die Frequenzen aller Gitterschwingungen, so dass in der allgemeinen Darstellung für die Frequenzen der Streustrahlung,

$$\nu + \sum_{\alpha} p_{\alpha} \omega_{\alpha},$$

die  $\omega_{\alpha}$  als Eigenfrequenz des Gitters zu deuten sind. Für die Temperaturabhängigkeit der Maxima und der allgemeinen Streustrahlung gelangt man so zu den früheren, in ihrer jetzigen Form von Waller <sup>(3)</sup> berechneten Ausdrücken <sup>(4)</sup>,

<sup>(1)</sup> a. a. O. Gleichung (12).

<sup>(2)</sup> a. a. O. Gleichung (14).

<sup>(3)</sup> J. WALLER - « Diss. Upsala » 1925; « Zeitschr. f. Phys. », 17, 358, 1923.

<sup>(4)</sup> a. a. Gleichung (26) und (37).

sofern man, wie Debye und Waller, die mittlere Intensität einer Eigenschwingung in die quantentheoretische Beziehung zur Temperatur setzt. Das beweist die Brauchbarkeit des Debyeschen Kunstgriffs für die Berechnung jener der Beobachtung allein zugänglichen Grössen. Für die spektralen Verhältnisse aber ergibt das neue Verfahren ein neues Bild, so einfach, dass wir auf die Beschreibung nicht verzichten möchten.

Auch jetzt enthalten nämlich die beobachtbaren Interferenzmaxima nur Strahlung der ursprünglichen Schwingungszahl  $\nu$ ; sie enthalten aber diese Strahlung ganz, nichts davon fällt in die Zwischenräume. Dass diese Maxima geschwächt sind gegenüber dem Fall der ruhenden Atome, liegt nur daran, dass der Beugungsvorgang am einzelnen Atom, falls es sich bewegt, der Schwingung  $\nu$  Energie zugunsten anderer Schwingungen entzieht.

Ebenso ergibt jede Schwingung  $\nu \pm \omega_\alpha$  (wobei irgendeine Eigenfrequenz des Gitters ist) Interferenzmaxima, welche den Hauptmaximis an Schärfe nicht nachstehen. Diese liegen dort, wo die zugehörige Eigenschwingung, wenn sie allein vorhanden wäre, jene «Geister» hervorriefe, die sich aus der Störung der reinen Gitterperioden durch die Wellenlänge der betrachteten Eigenschwingung ergeben. Je kleiner die Wellenlänge der Gitterschwingung, um so beträchtlicher ist die Störung, um so weiter liegen die «Geister» von den Hauptmaximis entfernt. Gelänge es (etwa durch Bestrahlung mit einer ultraroten Strahlung) eine Gitterschwingung allein zu erregen, so müsste man diese Maxima unmittelbar sehen. Solange die Bewegung eine thermische ist, also alle Eigenschwingungen gleichzeitig erregt sind, sind die «Geister» freilich jeder für sich so schwach gegen die Hauptmaxima und liegen überall so dicht, dass sie die kontinuierliche allgemeine Streustrahlung ergeben, welche genau genommen, von Ort zu Ort in den Schwingungszahlen wechselt. Ist an einer Stelle die Frequenz  $\nu + \omega_\alpha$  vertreten, so tritt dort in gleicher Stärke  $\nu - \omega_\alpha$  auf. Man kann das natürlich auch so auffassen, dass dort eine Schwingung der

Frequenz  $\nu$  auftritt, deren Amplitude mit der Frequenz  $\omega_\alpha$  schwankt.

Schliesslich enthält diese Streustrahlung auch noch die « Geister », welche die anderen Schwingungszahlen  $\nu \pm 2 \omega_\alpha$ ,  $\nu \pm 3 \omega_\alpha$ ,  $\nu \pm \omega_\alpha \pm \omega_\beta$ , usw. hervorrufen. Doch sind diese wieder um Grössenordnungen schwächer als die erwähnten, so dass sie weniger Interesse bieten.

Als jene Arbeit geschrieben wurde, schienen die vorliegenden Messungen über den Temperatureinfluss sehr wenig zur Theorie zu stimmen. Insbesondere stellte James <sup>(1)</sup> den Temperaturfaktor für Steinsalz im Intervall von Zimmertemperatur bis etwa 900° abs. durch eine Exponentialfunktion dar, deren Exponent zu  $T^2$  proportional war; ein Ergebnis, das sich aus der Theorie ohne ganz durchgreifende Änderung nicht ableiten liesse. Diese Unstimmigkeit war überhaupt mit ein Beweggrund, aus dem wir die ganze Untersuchung begannen.

Neuerdings hat nun aber James <sup>(2)</sup> seine Messungen an Steinsalz auch auf tiefere Temperaturen ausgedehnt, bis zu 90° abs. hinunter. Und er kann jetzt die Gesamtheit der Beobachtungen von 90° bis etwa 600° gut durch den Wallerschen Temperaturfaktor darstellen, während er für die Abweichungen bei noch höheren Temperaturen eine plausible Erklärung gibt. Immerhin scheint es uns, als ob noch mehr experimentelles Material zur Prüfung der Frage notwendig wäre.

---

<sup>(1)</sup> R. W. JAMES - « Phil. Mag. », 49, 585, 1925.

<sup>(2)</sup> R. W. JAMES - « Memoirs Manchester Philosophical Soc. », 1926-1927, Nr: 2:

---

MR. COMPTON: Ich möchte Herrn Laue fragen ob eine Theorie die Experimente des Herrn James erklärt, mit welchen er gefunden hat, dass die Streustrahlen viel stärker sind als dies mit der Debye'schen Theorie berechnet wird.

LAUE: Nein das nicht.

Mr. BRAGG: From the experimental point of view, I am glad that this very interesting lecture of Prof. Laue justifies the formula of Debye, as modified recently by Waller. This formula gives the diminution in intensity of diffracted X radiations with rise of temperature, due to the thermal motion of the atoms. Careful measurements of the Debye effect have been made by James at Manchester which have shown that the Debye-Waller formula is obeyed very closely indeed for Na Cl between  $86^{\circ}\text{A}$  and  $500^{\circ}\text{A}$ . Above  $500^{\circ}\text{A}$  the diminution in reflection is greater than it indicates, due to excessive great vibration of the atoms. An even closer agreement holds for the crystals KCl. Such deviations as do exist in the case of Na Cl are largely explained by the fact that the Na and Cl atoms vibrate with slightly different amplitudes, a « second order » effect which is now being investigated by Waller and James. To sum up, it is interesting to find that the thermal amplitude of vibration of the atoms when measured by X-rays, using the formulae which Professor Laue has justified, agree so, very closely with the vibrations calculated from the elastic constants and « Reststrahlen » of the crystals.





# The Electrical State of a Star

(Abstract)

by

A. S. Eddington — Cambridge

In typical stars the temperature throughout the greater part of the mass is of the order 10,000,000°. The matter is thus very highly ionised. Whilst the stellar material behaves in many respects like an ordinary gas the electric charges of the particles introduce special features which have some astronomical interest.

The tendency of the light electrons to rise to a higher level than the heavy ions is almost instantly checked by the electrostatic field set up by the separation. The volume charge in the interior of a star corresponds to a deficiency of 1 electron in about a million tonnes of matter. For the sun this positive charge amounts to  $10^{12}$  electrostatic units giving a potential near the surface of only 4370 volts. It is easily shown that the formula for the electric density is  $\sigma = G\mu\rho/e$ , where  $G$  is the constant of gravitation,  $\rho$  the mass density, —  $e$  the charge of an electron and  $\mu$  the average molecular weight (which, since free electrons are counted as molecules, is nearly equal to twice the mass of a hydrogen atom). This volume charge seems to have been first pointed out by Pannekoek.

Owing to the combination of electrostatic and gravitational forces the tendency of separation of light and heavy elements follows a very curious law. Using the temperature in the star as a gauge of level the concentration of an element is proportional to  $T$  to the power of  $4(Z_1 + 1)(\mu_1 - \mu_0)/\mu$ ,

where  $Z_1$  is the atomic number,  $\mu_1$ , the average molecular weight for the element with the free electrons belonging to it,  $\mu$  and  $\mu_0$  the molecular weight for the whole material averaged in slightly different ways. Notwithstanding the smallness of  $(\mu_1 - \mu_0)$  most elements tend to strong concentration either at the centre or outside. Radiation-pressure by acting more strongly on the heavy elements can virtually reverse the sign of  $\mu_1 - \mu_0$ ; and it would seem that heavy elements tend to the centre in small stars but to the outside in large stars <sup>(1)</sup>. It is, however, unlikely that any great advance towards this separation of light and heavy elements can occur within the lifetime of a star since a calculation of the coefficient of diffusion shows that the time-scale of the process is of the order  $10^{13}$  years. It is also believed that the slow diffusion is counteracted by circulating currents set up by the asymmetrical flow of heat through a rotating star.

A question of special importance is the amount and nature of the deviation from the laws of a perfect gas caused by the electrical forces between the molecules. Deviations from a perfect gas have a calculable effect on the star's brightness; the less compressible the gas, the fainter the star. The problem has been treated by Rosseland and by Fowler and Guggenheim on the lines of Debye and Hückel's theory of electrolytes. In a random distribution of positive and negative charges there would be a balance of attractive and repulsive forces; but actually the field of an ion tends to keep other ions away and to attract electrons, so that the electrostatic potential energy of the gas is negative. This corresponds to a superperfect gas. The first calculations of Fowler and Guggenheim gave large deviations for stars of small mass; the brightness of a star of mass  $\frac{1}{5} \times$  sun

---

<sup>(1)</sup> I learned at this Conference that when radiation is absorbed (by photoelectric action) its momentum is transferred to the expelled electrons and not immediately to the ions. Consequently I was mistaken in suggesting above that the greater absorption by a heavy element would tend to drive its ions to the outside of the star.

would be increased nearly three magnitudes. A correction found by the writer reduces the result considerably, giving only 0.6 magnitudes for a mass  $\frac{1}{5} \times$  sun. Research for a more accurate method of treatment is now in progress at Cambridge.

An estimate of the electrical conductivity of stellar material is required in any theory of the generation of magnetic or local electrical fields in a star. By the usual methods of the theory of gases this is found to be roughly  $5NVRT/Z^2e^2$ , where  $N$  is the number of free electrons per atom,  $V$  the mean velocity of an electron,  $\frac{3}{2} RT$  the mean kinetic energy of a molecule,  $Ze$  the charge of an ion. The conductivity is independent of density and varies as  $T^{\frac{3}{2}}$ . At 10,000,000, it is about  $10^{18}$  C.G.S. electrostatic units — of the same order as copper. In the photosphere the conductivity is nearly a million times less.

A general magnetic field of the sun at the level of the reversing layer) of the order 20 gauss has been detected by the Zeeman effect; local fields in sunspots are generally of the order 2000 gauss. Evidently motion of the highly conducting material transverse to these fields must be strongly resisted by the eddy currents set up. Up to the present, however, no important theoretical progress has been made in this branch of the subject.

---

Mr. PERSICO: I would ask Prof. Eddington whether in the calculation of diffusion and of electrical conductivity, collisions between electrons (or ions) and light quanta have been taken into account. As it has been shown by Prof. Eddington that radiation pressure and hydrostatical pressure are of the same order of magnitude, this would suggest that the mean free path of particles may be considerably shortened by collisions with light quanta.

Mr. EDDINGTON: I cannot say whether this kind of collisions would be of importance or not. It has been found in the case of viscosity that the radiation momentum can have more influence on viscosity than the electron momentum.

Mr. PERSICO: I have to remark that the case mentioned by Prof. Eddington dealt with transfer of moment from one point to another by radiation and not with transfer of momentum from radiation to particles and with the consequent shortening of mean free path.

Mr. EDDINGTON: I could not at the moment give a ready answer.

# La diffusion de la lumière par les atomes

par

M. H. A. Kramers – Utrecht

§ 1. – Dans cet article nous voulons faire quelques remarques théoriques sur la théorie de dispersion, c. à. d. la formule qui précise la manière dont l'indice de réfraction d'un milieu homogène et isotrope dépend de la fréquence des ondes. Il me paraît utile de résumer d'abord quelques résultats de la théorie classique concernant ce sujet.

La théorie Maxwellienne des phénomènes électromagnétiques est capable de décrire, d'une manière assez simple, la plupart des phénomènes qui se rattachent à la propagation des ondes lumineuses dans un milieu matériel. En effet, en acceptant la validité des équations différentielles bien connues de Maxwell, il nous suffit de supposer que le vecteur de l'induction magnétique  $B$  est identique au vecteur de la force magnétique  $H$ , tandis que le vecteur du déplacement électrique  $D$  est une fonction vectorielle linéaire du vecteur de la force électrique  $E$ :

$$\begin{aligned} B_k &= H_k, & (k = 1, 2, 3) \\ D_k &= \sum_l \varepsilon_{kl} E_l & (k = 1, 2, 3) \end{aligned} \quad (1)$$

Dans un milieu inhomogène, les coefficients  $\varepsilon_{kl}$  seront des fonctions de l'endroit, et les rayons lumineux seront en général des lignes courbées. Dans un milieu homogène, ces coefficients seront indépendants de l'endroit considéré, et la lumière se propagera suivant des lignes droites. En supposant le tenseur  $\varepsilon_{kl}$  réel, on obtiendra les lois de réfraction double

dans les cristaux. Pour décrire en même temps l'absorption ou bien la rotation magnétique du plan de polarisation, il suffit de supposer les coefficients complexes. Pour un milieu isotrope il suffira de poser

$$\epsilon_{kl} = \epsilon \delta_{kl}, \quad (2)$$

où  $\delta_{kl}$  est le symbole de Weierstrass. Alors il n'y aura qu'une constante diélectrique  $\epsilon$ , qu'il faudra supposer complexe quand il faudra rendre compte d'une absorption éventuelle. Si nous écrivons

$$\sqrt{\epsilon} = n(1 - i\kappa), \quad \lambda = \frac{2\pi c}{\omega n}, \quad (3)$$

où  $n$  et  $\kappa$  sont des grandeurs réelles, la propagation de la lumière sera représentée par le facteur:

$$e^{-\frac{2\pi\kappa x}{\lambda}} e^{i(\omega t - 2\pi x/\lambda)}$$

La vitesse de la propagation des ondes dépend donc de  $n$ ; l'absorption dépend en outre de  $\kappa$ .

Les équations (1) ne suffisent plus, quand on veut décrire la rotation naturelle du plan de polarisation; alors il faudra ajouter dans les expressions pour les  $D_k$  des termes contenant les dérivées partielles de  $E_k$  par rapport aux coordonnées de l'espace. Nous nous occuperons seulement du cas simple où les équations (1) sont suffisantes.

Pour rendre compte des phénomènes de dispersion, il faut supposer que les coefficients  $\epsilon_{kl}$  sont encore des fonctions de la fréquence  $\omega$  des ondes lumineuses. La théorie électro-nique, dans laquelle on considère les phénomènes d'un point de vue atomistique, explique la dispersion en examinant les oscillations forcées, que les particules électriques dans les atomes exécutent sous l'influence des forces dans le champ électromagnétique. En conséquence de ces oscillations, les atomes émettront dans toutes les directions de l'espace des ondes sphériques secondaires, qui elles-mêmes obéissent aux lois de Maxwell dans l'espace vide. Les ondes macroscop-

piques, dans le milieu, telles que les décrit la théorie phénoménologique de Maxwell, sont le résultat de la superposition de toutes ces ondes microscopiques. Comme Lorentz, Nathanson, Ewald, Oseen l'ont montré, les lois de la dispersion (et aussi celles de l'absorption) peuvent ainsi être ramenées aux lois qui décrivent la diffusion de la lumière par un seul atome. La diffusion macroscopique de la lumière dans un milieu joue toutefois un rôle presque négligeable; ce fait un peu paradoxal s'explique en considérant les relations de phase qui existent entre les ondes secondaires des différents atomes dans le milieu.

Considérons un atome ou molécule, dont les dimensions sont très petites comparées à la longueur d'onde, et représentons les composantes de la force électrique à l'endroit de l'atome par la partie réelle d'une grandeur complexe, qui contient le temps comme facteur exponentiel:

$$E_k = R(A_k e^{i\omega t}) \quad (4)$$

Les constantes  $A_k$  sont les composantes, en général complexes, de l'amplitude vectorielle de la force électrique. Sous l'influence de la force (4), les particules de l'atome exécutent des oscillations forcées possédant une composante harmonique qui a la même fréquence  $\omega$  que la force extérieure. En conséquence l'atome agit comme un bipole électrique, dont le moment, qui est un vecteur, possède une composante harmonique, qui pourra être représentée par l'équation:

$$P_k = R(B_k e^{i\omega t}) \quad (5)$$

Comme une première approximation, qui sera réalisée quand la force extérieure peut être considérée comme petite, le vecteur  $B$  sera une fonction linéaire vectorielle du vecteur  $A$ :

$$B_k = \sum \xi_{kl} A_l \quad (6)$$

Les grandeurs  $B$ ,  $\xi$ ,  $A$  seront en général complexes. Les coefficients  $\xi$  peuvent être appelés les *coefficients de polarisation* de l'atome.



En supposant que les bipoles oscillants émettent des ondes sphériques selon les lois classiques du rayonnement, on pourra exprimer les coefficients  $\epsilon_{kl}$  en fonction des coefficients  $\xi_{kl}$ , lorsque la distribution des atomes dans l'espace est connue. Quand nous avons à faire avec un gaz dont la réfrangibilité est petite, et quand tous les atomes sont identiques, on aura, si  $N$  signifie le nombre d'atomes dans l'unité d'espace:

$$\epsilon_{kl} = \delta_{kl} + 4\pi N \xi_{kl} \quad (7)$$

Quand la matière est plus dense, la relation entre les  $\epsilon$  et les  $\xi$  deviendra beaucoup plus compliquée. Comme exemple nous rappelons la formule de Lorenz-Lorentz, valable pour les milieux isotropes.

§ 2. — Dans ce qui suit, nous nous bornerons au cas d'un atome isotrope, dans lequel il n'y a qu'un seul coefficient  $\xi$ , qui en général prend des valeurs complexes:

$$B_k = \xi A_k, \quad \xi = \xi + i\eta \quad (8)$$

Le plus simple modèle classique d'un tel atome est constitué d'un électron, qui peut exécuter des vibrations harmoniques libres de fréquence  $\omega_1$  autour d'un point d'équilibre. Un calcul simple et bien connu donne:

$$\xi = \frac{e^2}{m} \frac{1}{\omega_1^2 - \omega^2 + i\delta}, \quad \delta = \frac{2e^2\omega^3}{3mc^3} \quad (9)$$

Ici  $e$  et  $m$  signifient la charge et la masse de l'électron, tandis que  $c$  signifie la vitesse de la lumière. Dans le cas ordinaire  $\delta/\omega^2$  est très petit, et quand la différence  $\omega_1 - \omega$  est grande comparée à  $\delta/\omega$ , on pourra écrire:

$$\xi = \frac{e^2}{m} \frac{1}{\omega_1^2 - \omega^2}. \quad (10)$$

Si nous envisageons le cas où l'atome contient plusieurs électrons liés indépendamment à des positions d'équilibre

différentes dans l'atome, nous arrivons à une formule d'un type plus général (formule de Sellmeier):

$$\zeta = \sum_k \frac{e^2}{m} \frac{f_k}{\omega_k^2 - \omega^2}, \quad (11)$$

valable pour les régions spectrales où  $\omega_k - \omega$  n'est pas très petit. Cette formule correspond à un modèle où l'atome contient un grand nombre d'électrons, dont  $f_k$  possèdent la fréquence caractéristique  $\omega_k$ . Elle décrit les expériences d'une manière précise, mais on sait qu'il faut attribuer aux coefficients  $f_k$  des valeurs qui, loin d'être des nombres entiers, sont le plus souvent beaucoup plus petits que l'unité. Heureusement, dans la théorie atomique de Bohr, qui rejette le simple modèle mentionné plus haut de la théorie électro-nique classique, les recherches des dernières années ont conduit précisément à la formule (11) <sup>(1)</sup>, permettant d'exprimer l'amplitude du bipole induit en fonction de l'amplitude du champ extérieur et de la fréquence des ondes. Comme dans le modèle classique, les fréquences  $\omega_k$  indiquent la position des lignes d'absorption de l'atome, mais les facteurs  $f_k$  pourront prendre des valeurs quelconques. Selon la théorie, la valeur de  $f_k$  est immédiatement liée à l'intensité de la ligne d'absorption correspondante. Cette intensité peut être décrite de la manière suivante.

Nous introduisons le coefficient d'absorption atomique  $\alpha$ , qui sera une fonction de la fréquence  $\omega$  et qui signifie l'aire absorbante effective de l'atome (c. à d. que l'atome, frappé par un système d'ondes de fréquence  $\omega$  absorbe une énergie équivalente à celle qui traverse une aire  $\alpha$  perpendiculaire à la direction des ondes). Un calcul simple nous apprend que  $\alpha$  dépend de la partie imaginaire  $\eta$  du coefficient de polarisation  $\zeta$ :

$$\alpha = - \frac{4\pi\omega}{c} \eta \quad (12)$$

(1) LADENBURG, « *Zs. für Phys.* », 4, 451, 1921; H. A. KRAMERS « *Nature* », 113, 673, 1924; H. A. KRAMERS et W. HEISENBERG, « *Zs. für Phys.* », 37, 601, 1925.

Dans le cas considéré,  $\eta$  est pratiquement égal à zéro dans toute la région spectrale, à l'exception des lignes d'absorption. Pour cette raison on pourra définir comme l'intensité de la ligne d'absorption correspondante à la fréquence  $\omega_k$ , l'intégrale:

$$\text{intensity of absorption line} - a_k = \int \alpha(\omega) d\omega, \quad (13)$$

prise dans une petite région spectrale contenant  $\omega_k$ . Les grandeurs  $a_k$  ne diffèrent que par un facteur des coefficients bien connus  $B$  d'Einstein, qui décrivent la fréquence des transitions d'absorption de Bohr. En effet, on a:

$$B = \frac{ea}{h\omega} \quad (14)$$

Pour le modèle classique d'un seul électron lié à une position d'équilibre, la valeur de cette intégrale se trouve directement à moyen de (9):

$$a_1 = \frac{2\pi^2 e^2}{mc} \quad (15)$$

En comparant (10) et (11), on voit que dans ce cas la valeur de  $f_1$  est égale à l'unité. Dans le cas général, on aura:

$$f_k = \frac{m e a_k}{2\pi^2 e^2} \quad (16)$$

On pourra se poser la question, comment la formule (11) doit être généralisée, quand le spectre d'absorption contient des régions où il y a une absorption continue. Une telle généralisation s'offre immédiatement à l'esprit, si l'on remarque que l'expression (11) à l'aide de (13) et (16), peut être mise sous la forme:

$$\xi = \frac{c}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{\alpha(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (17)$$

Dans le cas où il y a seulement des lignes d'absorption, cette intégrale se réduit à une somme de termes correspon-

dant chacun à une ligne. S'il y en a en outre des régions d'absorption continue, l'intégrale aura encore une signification précise, pourvu que  $\omega$  soit situé en un endroit où  $\alpha(\omega')$  se réduit à zéro. Cette circonstance correspond évidemment à ce que l'expression (11) n'est qu'une approximation, valable dans les régions qui ne contiennent pas de lignes d'absorption, et l'on pourrait croire que l'expression (17) sera toujours une formule d'approximation.

Or, nous affirmons que la relation (17) est exacte, au contraire, et qu'on pourra lui attribuer une signification précise même dans le cas où  $\alpha(\omega') \neq 0$ . Pour cela il suffit d'admettre deux choses: premièrement, qu'il faudra prendre dans ce cas la « valeur principale » de Cauchy

(définie par  $\int_0^\infty d\omega' \dots = \text{Lim.}_{\varepsilon \rightarrow 0} \left( \int_0^{\omega-\varepsilon} d\omega' \dots + \int_{\omega+\varepsilon}^\infty d\omega' \dots \right)$ ),

et deuxièmement, que l'intégrale, qui aura toujours une valeur réelle, représente la partie réelle  $\xi$  du coefficient de polarisation  $\xi$ , et non pas ce coefficient lui-même:

$$\xi = \frac{c}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{\alpha(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (18)$$

J'ai présenté cette formule il y a deux années dans une communication non publiée, faite devant l'Académie royale de Copenhague (1). Récemment, Mr. Kronig (2) et Mrs. Kallmann et Mark (3) ont établi des expressions équivalentes à (18). Les derniers auteurs en ont donné une application intéressante au problème de la réfrangibilité des rayons X dans la matière. Nous reviendrons plus bas sur cette question.

§ 3. — L'expression (18) a une signification mathématique très simple. En effet, introduisons au moyen de (12) la gran-

(1) Cf. « Nature », 117, 775, 1925.

(2) R. DE L. KRONIG, « Journ. opt. Soc. Am. », 12, 547, 1926.

(3) KALLMANN et MARK, « Ann. der Phys. », 82, 585, 1927.

deur  $\eta$  au lieu de  $\alpha$ . L'équation (18) prend alors la forme:

$$\xi(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \eta(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}. \quad (19)$$

Les fonctions  $\xi$  et  $\eta$  étaient définies seulement pour des valeurs positives de  $\omega$ . Nous conviendrons d'admettre aussi des valeurs négatives, en supposant que  $\xi$  est une fonction paire et  $\eta$  une fonction impaire:

$$\xi(-\omega) = \xi(\omega), \quad \eta(-\omega) = -\eta(\omega), \quad \zeta = \xi + i\eta \quad (20)$$

Alors (19) peut être mis sous la forme:

$$\xi(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\eta(\omega') d\omega'}{\omega - \omega'} \quad (21)$$

C'est une relation mathématique bien connue et souvent examinée, qui permet de trouver la partie réelle d'une fonction analytique holomorphe dans le demi-plan au dessous de l'axe réel et dont la partie imaginaire prend les valeurs  $\eta$  sur cet axe. *La formule de dispersion, mise sous la forme (21), nous apprend donc que le coefficient  $\xi$  de polarisation se comporte comme une fonction analytique de la fréquence, holomorphe pour des valeurs négatives de la parties imaginaire de la fréquence.* Nous ne parlerons pas ici des recherches mathématiques, qui se rattachent à la formule (21) et qui s'occupent entre autres de la manière dont les fonctions  $\xi$  et  $\eta$  disparaissent à l'infini. Nous remarquerons seulement que  $\eta(\omega)$  peut être considéré comme la partie réelle d'une fonction analytique dont la partie imaginaire est égale à  $-i\xi(\omega)$ , ce qui nous donne la formule d'inversion:

$$\eta(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\xi(\omega') d\omega'}{\omega - \omega'}. \quad (22)$$

L'existence de la fonction analytique  $\xi$  avec les propriétés susdites admet une interprétation physique, si nous

cherchons la signification qu'on pourra attribuer à des valeurs complexes de la fréquence des ondes incidentes. Figurons nous, que l'atome soit frappé d'un système d'ondes dont le vecteur électrique est représenté par la partie réelle de l'expression

$$f(t)e^{i(a-ib)t}, \quad (23)$$

où la constante  $b$  est positive et où  $f(t) = 1$  quand  $t < T$  et  $f(t) = 0$  quand  $t > T$  ( $T$  positif). En développant l'expression (23) en une intégrale de Fourier et en appliquant les relations (5) et (8), nous trouvons que la polarisation de l'atome est représentée par la partie réelle de l'expression :

$$F(a, b, t, T)e^{i(a-ib)t} \quad (24)$$

où  $F$  est donné par :

$$F(a, b, t, T) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\xi + i\eta}{\omega - a + ib} e^{i(\omega - a + ib)(t-T)} d\omega \quad (25)$$

Or, quand  $b$  pourra prendre une valeur positive quelconque, cette expression ne convergera pas, pour  $T \rightarrow \infty$ , vers une limite définie, pourvu que  $\xi$  et  $\eta$  représentent la partie réelle et imaginaire d'une fonction analytique  $\xi$  holomorphe pour toutes les valeurs de  $a - ib$  où  $b$  est positif ; la fonction  $F(a, b, t, T)$  se réduira alors pour  $t < T$  à  $\xi(a - ib)$ . Comme nous l'avons vu, la formule de dispersion (21) nous apprend précisément que cette condition est remplie. En d'autres termes, *la formule de dispersion nous assure qu'on pourra définir un indice de réfraction fini pour des valeurs complexes de la fréquence, qui correspondent à des ondes dont l'amplitude croît avec le temps.*

§ 4. — Comme exemple de l'application de (21) et (22), envisageons le cas de la dispersion des rayons X, examiné par Kallmann et Mark <sup>(1)</sup>. En négligeant l'absorption, qui

(1) Loc. cit.

existe à partir de la limite  $\omega_k$  d'absorption  $K$  vers le côté des longueurs d'onde croissantes, nous pourrions écrire comme approximation :

$$\eta(\omega) = 0 \quad (0 < \omega < \omega_k), \quad \eta(\omega) = -C/\omega^4 \quad (\omega_k < \omega < \infty), \quad (26)$$

parce que l'absorption continue est à peu près proportionnelle à la troisième puissance de la longueur d'onde. En appliquant (21) on trouve <sup>(1)</sup>:

$$\xi(\omega) = \frac{C}{\pi} \left( -\frac{1}{\omega^2 \omega_k^2} + \frac{1}{\omega^4} \log \frac{\omega_k^2}{|\omega^2 - \omega_k^2|} \right) \quad (27)$$

On voit immédiatement que (26) et (27) peuvent être représentées ensemble par une fonction analytique, holomorphe au dessous de l'axe réel, qui disparaît à l'infini :

$$\xi(\omega) = \xi(\omega) + i\eta(\omega) = \frac{C}{\pi} \left( -\frac{1}{\omega^2 \omega_k^2} + \frac{1}{\omega^4} \log \frac{\omega_k^2}{\omega_k^2 - \omega^2} \right) \quad (28)$$

Cette fonction possède deux singularités sur l'axe réel, à savoir pour  $\omega = \pm \omega_k$ . Ce fait est dû aux discontinuités de  $\eta$ , que nous avons admises pour ces valeurs. En réalité une telle discontinuité abrupte n'existe pas et  $\xi(\omega)$  restera fini sur l'axe réel et holomorphe dans le plan inférieur.

Les formules (21) et (22) ne s'appliquent pas immédiatement à l'oscillateur harmonique de la théorie électro-nique classique. En effet, la formule (9) donne une expression analytique pour  $\xi$  qui possède deux pôles dans le demi-plan supérieur et un pôle très éloigné dans le plan inférieur. Toutefois on peut faire disparaître ce pôle en ajoutant à (9) une fonction de  $\omega$  dont la valeur est négligeable quand  $\delta/\omega^2$  est petit.

Dans le cas de l'oscillateur, l'énergie de la lumière absorbée se retrouve entièrement dans les ondes dispersées secondairement. Selon les lois classiques l'énergie dispersée par unité

<sup>(1)</sup> Pour la vérification expérimentale de cette relation, voir J. A. PRINS, "Zs. für Phys.", 47, 479, 1928.

de temps en forme d'ondes sphériques de fréquence  $\omega$  sera égale à

$$\frac{\omega^4}{3c^3} |B|^2 = \frac{\omega^4}{3c^3} |\xi|^2 |A|^2 = \frac{\omega^4}{3c^3} (\xi^2 + \eta^2) |A|^2$$

D'autre part, l'énergie, absorbée par unité de temps sera égale à  $-\frac{\omega}{2} \eta |A|^2$  (cf. (12)). Conséquemment, la condition pour que l'énergie absorbée soit retrouvée dans les ondes dispersées de fréquences  $\omega$  est donnée par:

$$\frac{\omega^4}{3c^3} (\xi^2 + \eta^2) = -\frac{\omega}{2} \eta$$

où bien:

$$\frac{-\eta}{\xi^2 + \eta^2} = \frac{2\omega^3}{3c^3} \quad (29)$$

Or  $-i\eta/(\xi^2 + \eta^2)$  constitue la partie imaginaire de la fonction analytique  $1/(\xi + i\eta)$  et nous trouvons:

$$\xi = \xi + i\eta = \frac{1}{F(\omega) + i2\omega^3/c^3} \quad (30)$$

où  $F(\omega)$  est une fonction analytique paire, qui prend des valeurs réelles sur l'axe réel et qui doit être telle que  $\xi$  est holomorphe dans le demi-plan inférieur. La formule (9) a la même forme que (30); elle donne pour  $F$ :

$$F(\omega) = \frac{m}{c^2} (\omega_1^2 - \omega^2) \quad (31)$$

mais avec cette fonction  $\xi$  ne devient pas holomorphe partout dans le demi-plan inférieur. Il serait intéressant de savoir s'il existe des fonctions  $F$  pour lesquelles  $\xi$  satisfait à cette condition de holomorphicité.

En général une partie seulement de l'énergie absorbée est retrouvée dans les ondes dispersées de fréquences  $\omega$ . Même si l'énergie absorbée n'est pas transformée en chaleur, la théorie atomique exige en général, que les atomes illuminés dispersent non seulement des ondes de fréquence  $\omega$ ,



cohérentes avec la lumière incidente, mais en outre des ondes de fréquences différentes de  $\omega$  <sup>(1)</sup>.

§ 5. — Jusqu'ici nous avons traité la diffusion de la lumière par l'atome d'une manière semi-classique, semi-quantique. En effet la description de cette diffusion au moyen de la conception du bipole oscillant, excité par les ondes incidentes, était tout à fait classique et ce n'est que dans la dérivation de la formule (11), que les notions de la théorie atomique de Bohr et de la mécanique quantique ont dû être introduites. Dans cette dérivation les ondes incidentes étaient traitées d'une manière formaliste comme établissant une force perturbatrice oscillante, dont le potentiel pouvait être déduit immédiatement de la théorie électronique classique, c. à d. le champ électromagnétique dans lequel l'atome se trouve a été traité d'une manière classique. La dérivation dont nous parlons était tout à fait insuffisante, quand il s'agissait d'étudier le cas où la fréquence de la lumière incidente coïncide avec une fréquence d'absorption. La principale raison de cette difficulté était l'impossibilité d'introduire l'analogie de la friction due au rayonnement dans la mécanique quantique, laquelle friction était représentée dans la théorie classique par le terme imaginaire dans la formule (9). Aussi nous ne pouvons pas nous vanter d'avoir montré la validité de la formule (18) sur la base de la mécanique quantique; nous n'avons donné que des arguments formalistes pour la plausibilité de cette formule. Heureusement les recherches récentes de Mr. Dirac <sup>(2)</sup> sur le traitement rigoureusement quantique du champ de rayonnement ont donné des résultats, qui semblent confirmer la validité de nos formules et qui donnent conséquemment un argument puissant en faveur de la validité de la description classique des phénomènes de dispersion à l'aide de coefficients de polarisation complexes.

(1) H. A. KRAMERS et W. HEISENBERG, « Zs. für Phys. », 31, 681, 1925.

(2) P. A. M. DIRAC, « Proc. Roy. Soc. », 114, 710, 1927; « Zs. für Phys. », 44, 585, 1927.

Le résultat obtenu dans § 3 pour l'indice de réfraction d'un milieu isotrope s'applique au cas où la réfrangibilité est petite (formule (7)). Comme la formulation de ce résultat (p. 554) admet un sens physique aussi pour un milieu transparent plus dense, pour lequel cette condition n'est pas remplie, il serait intéressant de savoir si pour un tel milieu la partie réelle et imaginaire de  $\varepsilon - 1$  ( $\varepsilon =$  constante diélectrique) sont encore liées l'une à l'autre de la même manière que  $\xi$  et  $\eta$ . Les résultats expérimentaux de *B. J. van der Plaats* <sup>(1)</sup> semblent parler en faveur de cette hypothèse.

Je suis redevable à Mr. Levi Civita et Mr. de Laer Kronig de plusieurs remarques importantes sur le sujet de cet article, et je leur adresse mes remerciements sincères.

---

<sup>(1)</sup> « Ann. der Phys. », 47, 429, 1915.



# Il significato fisico della teoria dei quanti

G. Gianfranceschi - Roma

Il quanto elementare del Planck, nella sua origine, era l'area dei campi elementari di probabilità nello spazio rappresentativo dello stato di un sistema di oscillatori. Nel determinare l'entropia del sistema il Planck si servì di questo artificio di calcolo, di assegnare cioè un valore finito a quei campi elementari, invece del solito valore infinitesimo. Nel caso di oscillatori semplici il campo rappresentativo è a due dimensioni, e il campo elementare è l'area inclusa tra due elissi concentriche espressa dall'integrale doppio dei due elementi parametrici.

Un primo successo a cui portò l'artificio analitico del Planck si ebbe nella assegnazione della legge di distribuzione dell'energia nello spettro del corpo nero. A questo il Planck pervenne con una ipotesi suppletiva, ponendo che l'energia di una radiazione di una frequenza  $\nu$  dovesse essere rappresentata da un numero intero dei quanti elementari di azione definiti nella determinazione dell'entropia, e quindi da una espressione  $\epsilon = h\nu$ . La formola a cui giungeva il Planck corrispondeva bene alla legge di Wien. Per molto tempo non si è avuta che la formola di Planck che potesse esprimere la legge di distribuzione dell'energia nello spettro normale: per quanto io sappia, oltre la formola del Planck non esiste altra legge soddisfacente che quella da me proposta nel febbraio dell'anno scorso.

L'ipotesi di Planck sembrava così assumere il valore

di una necessità imposta dallo stato reale delle cose, e quindi assurgere al valore di una legge fisica.

Si trattava fin qui di una distribuzione in quanti come di una distribuzione statistica della energia di radiazione. È per opera di Einstein che il concetto quantistico fu trasportato dal campo della meccanica statistica al campo atomico applicandolo al fenomeno fotoelettrico e da qui alla teoria atomica quantistica del Bohr con la quale si riuscì a dar ragione della serie spettrale del Balmer, dei fenomeni Zeeman e Stark, e della struttura fine.

Tutti questi risultati sembravano a ragione altrettante conferme della teoria, benchè fossero ottenuti a costo di nuove concessioni da parte dei fisici, tanto nei concetti della emissione come in quelli della trasformazione della energia.

Il campo di fecondità della teoria era però rinchiuso entro confini insormontabili: mentre essa si presta a spiegare i fenomeni subatomici non è possibile adattarla ai fenomeni caratteristici della propagazione della luce, le interferenze, e la rifrazione in generale, per i quali si impone la teoria delle onde che non sembra conciliabile con la distribuzione quantistica dei fenomeni di emissione.

La teoria delle onde è essenzialmente fondata sopra un processo di continuità, e la teoria dei quanti è tutta in un processo discontinuo. È vero che quando si passa dallo studio di un fenomeno dell'ordine macroscopico a quello di uno nell'ordine microscopico si impone sempre il passaggio dal continuo al discontinuo, ma deve esser possibile un processo di riduzione dei due ordini, mentre tra la teoria delle onde e quella dei quanti non è possibile gettare nessun ponte.

Non sono mancati tentativi per riconciliare le due vie: per una parte si è tentato ridurre la teoria delle onde ad un processo di discontinuità con la teoria balistica, dall'altra parte si è costruita una nuova meccanica ondulatoria che tende a trasportare i fenomeni corpuscolari a fenomeni ondulatori.

La prima via è stata battuta dal Ritz prima, e poi dal La Rosa che con la sua teoria balistica è riuscito a dare una ele-

gante dimostrazione della forte variazione di intensità nelle stelle doppie, ma la sua teoria urta contro difficoltà insormontabili.

La seconda via è stata provata con successive approssimazioni da Heisenberg, de Broglie, e Schrödinger.

Heisenberg si era proposto un quesito particolare, quello di sostituire l'ipotesi delle orbite stazionarie del Bohr con le soluzioni particolari di certe equazioni di dinamica elettronica. Si veniva con ciò ad eliminare tanto il concetto delle orbite stazionarie quanto quello dei salti ai quali era connessa l'emissione e l'assorbimento.

L'idea di de Broglie è ben più rivoluzionaria. La sua meccanica ondulatoria conduce a sostituire al corpuscolo materiale un fenomeno di natura ondulatoria. Un elettrone in moto è ridotto al punto di massima ampiezza nella risultante di un gruppo di onde che procedono nella stessa direzione.

Lo Schrödinger accettava l'idea del de Broglie per i moti di elettroni liberi e costruiva su criteri analoghi la meccanica ondulatoria dei fenomeni subatomici.

In tutti questi casi il concetto quantistico è postulato, perchè si parte sempre dalla ipotesi che l'energia che entra in giuoco è sempre espressa dalla forma Planck-Einstein  $h\nu = E$ .

I recenti studi di Kaluza, Klein, e de Broglie hanno mostrato che la nuova meccanica ondulatoria può inquadrarsi nel campo della relatività dello spazio a cinque dimensioni, creato per includere le forze elettromagnetiche.

Ma la nuova meccanica non è ancora quel che si cerca: mentre per una parte essa si presta a giustificare alcuni fenomeni, e ad eliminare alcune difficoltà, per l'altra essa non si adatta a dar ragione dei fenomeni corpuscolari nè dei fenomeni Zeeman e Stark che la teoria di Bohr sembrava avere dimostrato.

Dall'altra parte la teoria dei quanti, tanto nella sua prima forma, quanto in questa di meccanica ondulatoria

non può essere accettata come teoria fisica. Una teoria fisica è un modello capace di dar ragione di ciò che difatto riscontriamo nei fenomeni e nei corpi, e deve appunto servire come guida nella ricerca della vera natura delle cose. Nella costruzione di tale modello è essenziale che ci serviamo di elementi conosciuti e che rispettiamo le leggi fisiche già accertate. Si può anzi aggiungere che non basta tener conto delle leggi fisiche ma bisogna altresì, e anzi prima ancora delle leggi fisiche, tener conto di quei principi più generali della logica e della metafisica che sono dedotti dalla natura stessa delle cose. Ora per ciò che riguarda il processo logico nelle teorie esso è sostituito dal processo analitico matematico, e quindi risulta controllato nel suo svolgimento dalle leggi stesse del calcolo. Ciò che importa sottoporre ad una rigorosa analisi sono i postulati che esplicitamente o implicitamente si pongono a base delle teorie.

La teoria dei quanti nella sua prima forma parte da postulati che non si accordano con i concetti fisici della natura e della variazione della energia. Nella seconda forma di meccanica ondulatoria i postulati si oppongono a principi ben più fondamentali, come alla distinzione tra sostanza e proprietà, o tra l'azione di un corpo e il corpo stesso, e si viene anche a separare dal concetto di corpo le proprietà essenziali della materia, quali sono l'estensione e l'inerzia. Ad un corpuscolo materiale viene sostituito un punto in movimento, anzi viene sostituito il moto di un punto. Anche quando si intendesse che nel processo descritto dalla meccanica ondulatoria il moto che si studia è quello dell'etere universale non avremmo neppur così il corpuscolo o un equivalente di esso.

Una teoria così costruita non può essere una teoria fisica perchè priva di fondamenti reali. Il credere di avere costruito una teoria fisica solo perchè si è riusciti a costruire delle formole che si adattano ai fenomeni è una facile illusione di quelli che preoccupati dei processi analitici perdono spesso di vista il problema fisico reale.

Può sorgere spontanea la difficoltà di conciliare un giudizio così severo sulla teoria dei quanti con i risultati accertati in molti problemi con l'aiuto dei quanti. Forse si può rispondere che noi ritroviamo i quanti nelle soluzioni dei nostri problemi perchè noi stessi ve li abbiamo messi implicitamente nei postulati da cui siamo partiti. Quando assumiamo come ultimo elemento materiale l'elettrone con una determinata massa d'inerzia ed una determinata massa elettrica noi imponiamo alle teorie di cui ci serviamo una distribuzione quantistica. Forse il quanto di azione è una conseguenza necessaria del quanto elettrico. Finchè restiamo nello studio di fenomeni nell'ordine macroscopico noi non ci accorgiamo di questo inconveniente, ma appena perentriamo nei fenomeni subatomici si fa sentire la necessità logica del processo quantistico dalle premesse quantistiche.

L'assegnazione delle grandezze elettroniche si fa partendo dai risultati di misure macrologiche, il misurare le grandezze proprie di elettroni singoli si può dire che è ancora un problema lontano dalla soluzione.

D'altra parte in natura le grandezze caratteristiche di una determinata specie non sono mai talmente fisse che non permettano una oscillazione entro limiti con una certa ampiezza. Ciò si verifica nei corpi organici, molto più deve riscontrarsi negli inorganici.

L'elettrone e il protone che sono i primi elementi di cui troviamo costituiti i corpi, hanno probabilmente un periodo di formazione, uno di stabilità, e uno di disfaccimento. Se l'elettrone comincia a formarsi quando comincia a determinarsi una singolarità in un punto dell'etere, l'estensione della singolarità e l'intensità delle forze che si manifestano potranno andare crescendo fino ad un certo valore che corrisponderà ad un massimo di stabilità, ma niente costringe ad asserire che i valori corrispondenti a questo grado di stabilità siano assolutamente gli stessi in ciascun punto dell'etere.

Sembra dunque che per coordinare i problemi dell'ordine macroscopico e quelli dell'ordine atomico e subatomico



si debba ricorrere a criteri di distribuzione statistica, criteri che fino ad oggi sono quelli che meglio si adattano al trasporto dei problemi da un processo discontinuo ad un processo di continuità. I tentativi che sono stati fatti su questo campo non sono senza un vero valore teorico <sup>(1)</sup>.

In ogni modo ciò che importa tener presente nella costruzione di una teoria fisica è che sia veramente teoria fisica, ossia fatta di elementi fisici, e che non ci lasciamo trasportare dai risultati analitici alla costruzione di edifici del tutto fantastici e ai quali non sappiamo che cosa poter far corrispondere di reale nell'ordine delle cose.

---

Sur une demande avancée par Monsieur DE BROGLIE, Mr. Gianfranceschi dit qu'il est convaincu que, même dans les cas où est possible la mesure des grandeurs électroniques individuelles, les oscillations et les incertitudes, qu'on y rencontre, permettent toujours l'application de l'idée proposée.

<sup>(1)</sup> Mi si permetta ricordare che fin dai primi mesi dell'anno scorso pubblicai, negli Atti della Pont. Acc. delle Scienze prima, e poi nel Nuovo Cimento, una nota in cui viene assegnata una formola per la distribuzione dell'energia nello spettro normale partendo da soli criteri statistici, e che sembra sostituire bene quella di Planck.

# **The quantum postulate and the recent development of atomic theory**

by

**N. Bohr – Copenhagen.**

Although it is with great pleasure that I follow the kind invitation of the presidency of the congress to give an account of the present state of the quantum theory in order to open a general discussion on this subject, which takes so central a position in modern physical science, it is with a certain hesitation that I enter on this task. Not only is the venerated originator of the theory present himself, but among the audience there will be several who, due to their participation in the remarkable recent development, will surely be more conversant with details of the highly developed formalism than I am. Still I shall try by making use only of simple consideration and without going into any details of technical mathematical character to describe to you a certain general point of view which I believe is suited to give an impression of the general trend of the development of the theory from its very beginning and which I hope will be helpful in order to harmonize the apparently conflicting views taken by different scientists. No subject indeed may be better suited than the quantum theory to mark the development of physics in the century passed since the death of the great genius, whom we are here assembled to commemorate. At the same time, just in a field like this where we are wandering on new paths and have to rely upon our own judgment in order to escape from the pitfalls surrounding us on all sides, we have perhaps more occasion

than ever at every step to be remindful of the work of the old masters who have prepared the ground and furnished us with our tools.

§ 1. The quantum theory is characterised by the acknowledgement of a fundamental limitation in the classical physical ideas, when applied to atomic phenomena. The situation thus created is of a peculiar nature, since our interpretation of the experimental material rests extensively upon the classical concepts. Notwithstanding the difficulties which hence are involved in the formulation of the quantum theory, it seems, as we shall see, that its essence may be expressed in the so-called quantum postulate, which to any atomic process attributes an essential discontinuity or rather individuality, completely foreign to the classical theories and symbolised by Planck's quantum of action.

This postulate implies a renunciation as regards the causal space-time co-ordination of atomic processes. Indeed, our usual description of physical phenomena is based entirely on the idea that the phenomena concerned may be observed without disturbing them appreciably. This appears, for example, clearly in the theory of relativity, which has been so fruitful for the elucidation of the classical theories. As emphasized by Einstein, every observation or measurement ultimately rests on the coincidence of two independent events at the same space-time point. Just these coincidences will not be affected by any differences which the space-time co-ordination of different observers otherwise may exhibit. Now the quantum postulate implies that any observation of atomic phenomena will involve an interaction with the agency of observation not to be neglected. Accordingly, an independent reality in the ordinary physical sense can neither be ascribed to the phenomena nor to the agencies of observation.

This situation has far-reaching consequences. On one hand, the usual definition of the state of a physical system claims the elimination of all external disturbances. But then according to the quantum postulate any possibility of obser-

vation will be excluded. On the other hand, if in order to make observation possible we permit certain interactions with suitable means of measurement, not belonging to the system, an unambiguous definition of its state is naturally no longer possible, and there can be no question of causality in the ordinary sense of the word. The very nature of the quantum theory thus forces us to regard the space-time co-ordination and the claim of causality, the union of which characterises the classical theories, as complementary but exclusive features of the description, symbolising the idealisation of observation and definition respectively. Just as the relativity theory has taught us that the convenience of sharply distinguishing between space and time solely rests on the smallness of the velocities ordinarily met with compared to the velocity of light, we learn from the quantum theory that the appropriateness of our usual causal space-time description depends entirely upon the small value of the quantum of action as compared to the actions involved in ordinary sense perceptions.

This view is clearly brought out by the much discussed question of the nature of light and the ultimate constituents of matter. As regards light, its propagation in space and time is adequately expressed by the electromagnetic theory. Especially the interference phenomena in vacuo and the optical properties of material media are completely governed by the wave-theoretical superposition principle. Nevertheless the conservation of energy and momentum during the interaction between radiation and matter, as evident in the photoelectric and Compton effect, finds its adequate expression just in the light quantum idea put forward by Einstein. As is well known, the doubts regarding the validity of the superposition principle on one hand and of the conservation laws on the other, which were suggested by this apparent contradiction, have been definitely disproved through direct experiments. This situation would seem clearly to indicate the impossibility of a causal space-time description of the light phenomena. On one hand, in attempting to trace the laws of the time-spatial propagation

of light we are according to the quantum postulate confined to statistical considerations. On the other hand, the fulfilment of the claim of causality for the individual light processes characterized by the quantum of action entails a renunciation as regards the space time description.

As regards the nature of material particles the situation is similar. The individuality of the elementary electrical corpuscles is forced upon us by general evidence. Nevertheless, recent experience, above all the discovery of the selective reflection of electrons from metal crystals, requires the use of the wave theoretical superposition principle in accordance with the original ideas of L. de Broglie. Just as in case of light we have consequently in the question of the nature of matter, so far as we adhere to classical concepts, to face an inevitable dilemma, which has to be regarded as the very expression of experimental evidence. In fact, here again we are not dealing with contradictory but with complementary pictures of the phenomena, which only together offer a natural generalisation of the classical mode of description. In the discussion of these questions it must be kept in mind, that according to the view taken above, radiation in free space as well as isolated material particles are abstractions, their properties on the quantum theory being observable and definable only through their interaction with other systems. Nevertheless these abstractions are, as we shall see, indispensable for a description of experience in connexion with our ordinary space-time view.

§ 2. The difficulties which a causal space-time description is confronted with in the quantum theory and which repeatedly have been subject of discussions are now placed into the foreground by the recent development of the symbolic methods. An important contribution to the problem of a consistent application of these methods has been made lately by Heisenberg (*Zeitschr. f. Phys.*, **43**, 172, 1927). In particular he has stressed the peculiar reciprocal uncertainty which affects all observations of atomic quantities.

Before we enter on his results it will be advantageous to show, how the complementary features of the description appearing in this uncertainty are unavoidable already in an analysis of the most elementary concepts employed in interpreting experience.

The fundamental contrast between the quantum of action and the classical concepts is immediately apparent from the simple formulas which form the common foundation of the theory of light quanta and of the wave theory of material particles. If Planck's constant be denoted by  $h$ , as is wellknown.

$$E\tau = I\lambda = h \quad (1)$$

where  $E$  and  $I$  are energy and momentum respectively,  $\tau$  and  $\lambda$  the corresponding period of vibration and wavelength. In these formulas the two notions of light and matter enter in sharp contrast. While energy and momentum are associated with the concepts of particles and hence may be characterized according to the classical point of view by definite space-time coordinates, the period of vibration and wavelength refer to a plane harmonic wave train of unlimited extent in space and time. Only with the aid of the superposition principle it becomes possible to attain a connection with the ordinary way of description. Indeed a limitation of the extent of the wave-fields in space and time always can be regarded as resulting from the interference of a group of elementary harmonic waves. As shown by de Broglie (Thèse, Paris, 1924), the translational velocity of the individual associated with the waves can be represented by just the so-called group-velocity. Let us denote a plane elementary wave by

$$A \cos 2\pi (t\nu - x\sigma_x - y\sigma_y - z\sigma_z + \delta)$$

where  $A$  and  $\delta$  are constants determining respectively the amplitude and the phase. The quantity  $\nu = 1/\tau$  is the frequency,  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$ ,  $\sigma_z$  the wave numbers in the direction of the coordinate axes, which may be regarded as vector compo-

nents of the wave number  $b = 1/\lambda$  in the direction of propagation. While the wave or phase velocity is given by  $v/\sigma$ , the group velocity is expressed by  $dv/d\sigma$ . Now according to the relativity theory we have for a particle with the velocity  $v$ :

$$I = \frac{v}{c^2} E \quad \text{and} \quad v dI = dE,$$

where  $c$  denotes the velocity of light. Hence by equation (1) the phase velocity is  $c^2/v$  and the group velocity  $v$ . The circumstance that the former in general is greater than the velocity of light emphasizes the symbolic character of these considerations. At the same time the possibility of identifying the velocity of the particle with the group velocity indicates the field of application of space-time pictures in the quantum theory. Here the complementary character of the description appears since the use of wavegroups is necessarily accompanied by an uncertainty in the definition of period and wavelength and hence also in the definition of the corresponding energy and momentum as given by relation (1).

Rigorously speaking, a limited wavefield can only be obtained by the superposition of a manifold of elementary waves corresponding to all values of  $\nu$  and  $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ . But the order of magnitude of the mean difference between these values for two elementary waves in the group is given in the most favorable case by the condition

$$\Delta t \Delta \nu = \Delta x \Delta \sigma_x = \Delta y \Delta \sigma_y = \Delta z \Delta \sigma_z = 1$$

where  $\Delta t, \Delta x, \Delta y, \Delta z$  denote the extension of the wavefield in time and in the directions of space corresponding to the coordinate axes. These relations well-known from the theory of optical instruments, express the condition that the wave-trains extinguish each other by interference at the space-time boundary of the wave field. They may be regarded also as signifying that the group as a whole has no phase in the same sense as the elementary waves. From equation (1) we find thus

$$\Delta E = \hbar \Delta \nu = \hbar \Delta \sigma_x = \hbar \Delta \sigma_y = \hbar \Delta \sigma_z = h \quad (2)$$

as determining the highest possible accuracy in the definition of the energy and momentum of the individuals associated with the wave field. In general the conditions for attributing an energy and a momentum value to a wave field by means of formula (1) are much less favorable. Even if the composition of the wavegroup corresponds in the beginning to the relations (2), it will in the course of time be subject to such changes that it becomes less and less suitable for representing an individual. It is this very circumstance which gives rise to the paradoxical character of the problem of the nature of light and of material particles.

In the language of the relativity theory the content of the relations (2) may be summarized in the statement that according to the quantum theory a general reciprocal relation exists between the maximum sharpness of definition of the space-time and energy-momentum vectors associated with the individuals. This circumstance may be regarded as a simple symbolical expression for the complementary nature of the space-time description and the claims of causality. At the same time, however, the general character of this relation makes it possible to a certain extent to reconcile the conservation laws with the space-time co-ordination of observations, the idea of a coincidence of well-defined events in space-time points being replaced by that of unsharply defined individuals within finite space-time regions.

This circumstance permits to avoid the well-known paradoxes which one encounters in attempting to describe the scattering of radiation by free electrical particles as well as the collision of two such particles. According to the classical concepts the description of the scattering requires a finite extent of the radiation in space and time, while in the change of the motion of the electron demanded by the quantum postulate one seemingly is dealing with an instantaneous effect taking place at a definite point in space. Just as in the case of radiation, however, it is impossible to define momentum and energy for an electron without considering a finite space-time region. Furthermore an application of the conserva-



tion laws to the process implies that the accuracy of definition of the energy momentum vector is the same for the radiation and the electron. In consequence according to relation (2) the associated space time regions can be given the same size for both individuals in interaction. A similar remark applies to the collision between two material particles, although the significance of the quantum postulate for this phenomenon was disregarded before the necessity of the wave concept was realized. Here this postulate does indeed represent the idea of the individuality of the particles which, transcending the space-time description, meets the claim of causality.

The relations (2) were given by Heisenberg as an expression for the maximum precision with which the space-time coordinates and momentum-energy components of a particle can be measured simultaneously. His view was based on the following consideration: On the one hand the coordinates of a particle can be measured with any desired degree of accuracy, by using for instance an optical instrument, provided radiation of sufficiently short wavelength is used for illumination. According to the quantum theory, however, the scattering of radiation from the object is always connected with a finite change in momentum, which is the larger the smaller the wavelength of the radiation used. The momentum of a particle on the other hand can be determined with any desired degree of accuracy, by measuring for instance the Doppler effect of the scattered radiation, provided the wavelength of the radiation is so large that the effect of recoil can be neglected, but then the determination of the space coordinates of the particle becomes correspondingly less accurate.

The essence of this consideration is the inevitability of the quantum postulate in the estimation of the possibilities of measurement. A closer investigation of the possibilities of definition would still seem necessary in order to bring out the general complementary character of the description. Indeed, such a change could not prevent us from ascribing

accurate values to the space-time coordinates, as well as to the momentum-energy components before and after the process. The reciprocal uncertainty which always affects the values of these quantities is, as will be clear from the above considerations, rather an outcome of the limited accuracy with which changes in energy and momentum can be defined, provided the wave fields used for the determination of the space-time coordinates of the particle shall be sufficiently limited.

In using an optical instrument for determination of position it is necessary to remember that the formation of the image always requires a convergent beam of light. Denoting by  $\lambda$  the wavelength of the radiation used, and by  $\epsilon$  the so-called numerical aperture, the resolving power of a microscope is given by the well-known expression  $\lambda/2\epsilon$ . Even if the object is illuminated by parallel light so that the momentum  $h/\lambda$  of the incident light quantum is known both as regards magnitude and direction, the finite value of the aperture will prevent an exact knowledge of the recoil accompanying the scattering. Even in case the momentum of the particle were accurately known before the scattering process, our knowledge of the component of momentum parallel to the focal plane after the observation will consequently be affected by an uncertainty amounting to  $2\epsilon h/\lambda$ . The product of the least inaccuracies with which the positional coordinate and the conjugated component of momentum can be ascertained is therefore just given by formula (2).

In measuring momentum with the aid of the Doppler effect—with due regard to the Compton effect—one will employ a parallel wave train. For the accuracy, however, with which the change in wavelength of the scattered radiation can be measured the extent of the wave train in the direction of propagation is essential. If we assume that the directions of the incident and scattered radiation are parallel and opposite respectively to the direction of the position coordinate and momentum component to be mea-

sured, then  $cl/2l$  can be taken as a measure of the accuracy in the determination of the velocity, where  $l$  denotes the length of the wave train. For simplicity we here have regarded the velocity of light as large compared to the velocity of the particle. If  $m$  represents the mass of the particle, then the uncertainty attached to the value of the momentum after observation is  $cm\lambda/2l$ . In this case the magnitude of the recoil  $2h/\lambda$  is sufficiently well defined in order not to give rise to an appreciable uncertainty in the value of the momentum of the particle after observation. Indeed the general theory of the Compton effect allows to compute the momentum components in the direction of the radiation before and after the recoil from the wave lengths of the incident and scattered radiation. Even if the positional coordinates of the particle were accurately known in the beginning, our knowledge of the position after observation nevertheless will be affected by an uncertainty. Indeed, on account of the impossibility to attribute a definite instant to the recoil we know the mean velocity in the direction of observation during the scattering process only with an accuracy  $2h/m\lambda$ . The uncertainty in the position after observation hence is  $2hl/mc\lambda$ . Here too the product of the accuracies in the measurement of position and momentum is thus given by the general formula (2).

In the above examples we have repeatedly mentioned the velocity of a particle. The purpose, however, was only to obtain a connection with our ordinary space-time description convenient in this case, since, strictly speaking, an unambiguous definition of velocity is excluded by the quantum postulate. This is particularly to be remembered when comparing the results of successive observations. We have seen that the position of an individual at two given moments can be determined to any desired degree of accuracy; but if we from such measurements calculate the velocity of the individual in the ordinary way, it must be clearly realized that we are dealing with an abstraction, from which no unambiguous information concerning the previous or future

behaviour of the individual can be obtained. As shown above, this results from the fact that the determination of the position of a particle always involves a complete rupture in the description of its dynamical behaviour, in the same way as the accurate determination of its momentum always involves a gap in the knowledge of its spatial propagation.

Just this circumstance reveals in a striking manner the fundamental departure from the classical description of nature. It is true, as emphasized by Heisenberg, that an instructive analogy to the quantum theoretical point of view is obtained by comparing the uncertainty in the observations of atomistic (microscopic) phenomena contained in relation (2) with the uncertainty inherently contained in any observation, due to imperfect measurements, as considered in the ordinary description. He remarks on that occasion that one even in case of macroscopic phenomena may say, in a certain sense, that they originate in repeated observations. It must not be forgotten, however, that in the classical theories every succeeding observation permits a prediction of future events with ever increasing accuracy, because it improves the knowledge of the initial state of the system.

§ 3. Hitherto we have only regarded certain general features of the quantum problem. The situation implies, however, that the main stress has to be laid on the formulation of the laws governing the interaction between the objects which we symbolise by the abstractions of isolated particles and radiation. Points of attack for this formulation are presented in the first place by the problem of atomic constitution. As is well known, it has been possible here by means of an elementary use of classical concepts and in harmony with the quantum postulate to throw light on essential aspects of experience. -For example, the experiments regarding the excitation of spectra by electronic impacts and by radiation are adequately accounted for on the assumption of discrete stationary states and individual

transition processes. This is primarily due to the circumstance that in these questions no closed description of the space time behaviour of the processes is required. It is just this simplification which allowed to trace in the problem of atomic constitution a farreaching correspondence between the consequences of the classical theory and those of the quantum theory, notwithstanding the fundamental difference between them. In the excitation of spectra this difference appears strikingly in the circumstance that spectral lines which on the classical view are ascribed to the same state of the atom will, according to the quantum postulate, correspond to separate transition processes, between which the excited atom has a choice. A characteristic example of the correspondence referred to is presented by the connexion traced by Ladenburg and Kramers between the classical treatment of dispersion and the formulation given by Einstein of the statistical laws governing the radiative transition processes. For the formulation of the correspondence principle a fragmentary use of classical electro-dynamics is, however, in general only sufficient in the limit, where in statistical applications the discontinuities may be disregarded. Although just Kramers' treatment of the dispersion problem gave important hints for the rational development of correspondence considerations, it is only through the quantum theoretical methods created in the last few years that the general endeavours laid down in the principle mentioned have obtained an adequate formulation.

As is well known, Heisenberg succeeded in taking a decisive step as regards the development of a rational quantum mechanics by showing how in the equations of motion of classical mechanics the ordinary kinematical and mechanical quantities could be replaced by symbols, which refer directly to the individual processes required by the quantum postulate. Through the collaboration of Born, Jordan and Dirac the theory was given a very elegant formulation, the correspondence with the classical theory finding its direct expression in the formal conser-

vation of the classical laws, while the element characteristic of the quantum theory, Planck's constant, appears explicitly only in the algorithms to which the symbols, the so-called matrices, are subjected. In fact, matrices, which represent canonically conjugated variables in the sense of the Hamiltonian equations, do not obey the commutative law of multiplication, but two such quantities  $q$  and  $p$  have to fulfil the relation

$$qp - pq = \sqrt{-1} \frac{h}{2\pi} \quad (3)$$

Indeed, this exchange relation expresses strikingly the symbolical character of the matrix formulation of the quantum theory.

In certain sense the matrix theory may be described as a calculus with directly observable quantities. It must be remembered, however, that so far the procedure is limited just to problems, in which in applying the quantum postulate the space-time description may largely be disregarded, and the proper question of observation therefore placed in the background. In pursuing further the correspondence of the quantum laws with classical mechanics, the stress placed on the statistical character of the quantum theoretical description, which is brought in by the quantum postulate, has been of fundamental importance. Here the generalisation of the symbolical method made by Dirac and Jordan represented a great progress by making possible the operation with matrices, which are not arranged according to the stationary states, but where the possible values of any set of variables may appear as indices of the matrix elements. On the basis of the procedure developed by these authors and in close connexion with ideas of Born and Pauli, Heisenberg has in the paper already cited above attempted a closer analysis of the physical content of the quantum theory, especially in view of the apparently paradoxical character of the exchange relation (3). In this connection he has formulated the relation

$$\Delta q \Delta p \sim h \quad (4)$$

as the general expression for the maximum accuracy with which two canonically conjugated variables can simultaneously be observed. In this way Heisenberg has been able to elucidate many paradoxes appearing in the application of the quantum postulate and to a large extent to demonstrate the consistency of the application of the symbolic methods. For the discussion of just these questions the method of wave mechanics developed by Schrödinger has proved very helpful. In fact, as we shall see, it permits a general application of the principle of superposition also in the problem of interaction, thus offering an immediate connexion with the above considerations concerning radiation and free particles.

§ 4. Already in his first considerations concerning the wave theory of material particles, de Broglie pointed out that the stationary states of an atom may be visualised as an interference effect of the phase wave associated with an electron bound. It is true that this point of view at first did not as regards quantitative results lead beyond the earlier methods of quantum theory, to the development of which Sommerfeld has contributed so essentially. Schrödinger, however, succeeded in developing a wave-theoretical method which is equivalent to the matrix method and which has proved to be of decisive importance for the great progress in atomic physics during the last years. Indeed, the proper vibrations of the Schrödinger wave-equation have been found to furnish a representation of the stationary states of an atom meeting all requirements. The energy of each state is connected with the corresponding period of vibration according to the general quantum relation (1). Furthermore the number of nodes in the various characteristic vibrations gives a simple interpretation to the concept of quantum number which was already known from the older methods, but at first did not seem to appear in the matrix formulation. In addition Schrödinger could associate with the solutions of the wave equation a continuous distribution of charge and current, which, if applied to a character-

ristic vibration, represents the electrostatic and magnetic properties of an atom in the corresponding stationary state. Similarly the superposition of two characteristic solutions corresponds to a continuous vibrating distribution of electrical charge, which on classical electrodynamics would give rise to an emission of radiation illustrating instructively the consequences of the quantum postulate and the correspondence requirement regarding the transition process between two stationary states formulated in matrix mechanics.

In view of these results Schrödinger has expressed the hope that the development of the wave theory would eventually remove the irrational element expressed by the quantum postulate and open the way for a complete description of atomic phenomena along the line of the classical theories. In support of this view Schrödinger, in a recent paper (*Ann. d. Phys.*, 83, pag. 956, 1927) emphasises the fact that the discontinuous exchange of energy between atoms required by the quantum postulate, from the point of view of the wave theory, is replaced by a simple resonance phenomenon. It must be kept in mind, however, that just in this resonance problem we are concerned with a closed system which according to the view here exposed is not accessible to observation. In fact the theory of Schrödinger on this view represents, as we shall see, a symbolic transcription of the problem of motion of classical mechanics adapted to the requirements of quantum theory, which can only be interpreted by an explicit use of the quantum postulate. This fact has been emphasised especially by Born (*Zeitschr. f. Phys.*, 40. 167, 1926) who in connexion with his important investigation of collision problems has suggested a simple statistical interpretation of Schrödinger's wave functions. In this connexion he has, among other things, formulated the wave theoretical analogy to the adiabatic principle of Ehrenfest. From the point of the quantum postulate Schrödinger's considerations regarding the radiation problem have been discussed by Klein (*Zeitschr. f. Phys.*, 41, 407, 1927) in direct connexion with the correspondence principle.



Just Schrödinger's formulation of the problem of interaction would seem to be particularly well suited for the illustration of the nature of quantum theory. As we have seen above, already for a free particle the knowledge of its momentum and energy would exclude any exact information about its space-time coordinates. This entails the consequence that in case of interacting particles the classical conception of mutual forces and the derived notion of the potential energy of a system are beset with particular difficulties. It is just these difficulties, which in the Schrödinger wave equation are avoided by replacing the classical expression of the Hamiltonian by a suitable differential operator. That the whole scheme of this theory is essentially formal is already shown by the extensive use of imaginary «arithmetical» quantities, which it has in common with the matrix theory. But quite apart from this circumstance there can be no question of an immediate connection with our ordinary conceptions because the «geometrical» problem represented by the wave equation is associated with the so-called coordinate space, the number of dimensions of which is equal to the number of degrees of freedom of the system, such as in general to differ from the three dimensions of ordinary space. Further, Schrödinger's formulation of the interaction problem, just as the formulation offered by matrix theory, involves a neglect of the finite velocity of propagation of the forces claimed by relativity theory. On the whole it would not seem justifiable, in case of the interaction problem, to demand a visualization by means of ordinary space-time pictures. In fact, all our knowledge concerning the internal properties of atoms is derived from experiment on their radiation or collision reactions, and the interpretation of experimental facts thus ultimately depends on the abstractions of radiation in free space, and free material particles. Hence, our whole space-time view of physical phenomena as well as the definition of energy and momentum depends entirely upon these abstractions. In judging the applications of

these auxiliary ideas we should only demand inner consistency, in which connection special regard has to be paid to the possibilities of definition and observation.

In the characteristic vibrations of Schrödinger's wave equation we have, as mentioned, an adequate representation of the stationary states of an atom allowing an unambiguous definition of the energy of the system by means of the general quantum relation (1). This entails, however, that in the interpretation of observations a fundamental renunciation regarding the space-time description is unavoidable. In fact, the consistent application of the concept of stationary states excludes, as we shall see, any specification regarding the behaviour of the separate particles in the atom. In problems, where a description of this behaviour is essential, we are bound to use the general solution of the wave equation which is obtained by superposition of characteristic solutions. We meet here with a complementarity of the possibilities of definition quite analogous to that, which we have considered earlier in connexion with the properties of light and free material particles. Thus, while the definition of energy and momentum of individuals is attached to the idea of a harmonic elementary wave, every space-time feature of the description of phenomena is, as we have seen, based on a consideration of the interferences taking place inside a group of such elementary waves. Also in the present case the agreement between the possibilities of observation and those of definition can be directly shown. In fact, the unambiguous utilization of observations on the behaviour of the particles in the atom depends upon the possibility of neglecting, during the process of observation, the interaction between the particles, thus regarding them as free. This requires, however, that the duration of the process is short compared with the natural periods of the atom, which again means that the uncertainty in the knowledge of the energy transferred in the process is large compared to the energy differences between neighbouring stationary states.

In judging the possibilities of observation it must on the whole be kept in mind that the wave mechanical solutions can be visualized only in so far as they can be described with the aid of the concept of free particles. Here the difference between classical mechanics and the quantum theoretical treatment of the problem of interaction appears most strikingly. In the former such a restriction is unnecessary, because the « particles » are here endowed with an immediate « reality », independently of their being free or bound. This situation is particularly important in connection with the consistent utilization of Schrödinger's electric density as a measure of the probability for electrons being present within given space regions of the atom. Remembering the restriction mentioned this interpretation is seen to be a simple consequence of the assumption that the probability of the presence of a free electron is measured in a similar way by the electric density associated with the wavefield as the probability of the presence of a light quantum by the energy density of radiation.

§ 5. In the conception of stationary states we are, as mentioned, concerned with a characteristic application of the quantum postulate. By its very nature this conception means a complete renunciation as regards a time description. From the point of view taken here just this renunciation forms the necessary condition for an unambiguous definition of the energy of the atom. Moreover the conception of a stationary state involves, strictly speaking, the exclusion of all interactions with individuals not belonging to the system. The fact that such a closed system is associated with a particular energy value, may be considered as an immediate expression for the claim of causality contained in the theorem of conservation of energy. This circumstance justifies the assumption of the supramechanical stability of the stationary states, according to which the atom, before as well as after an external influence, always will be found in a stationary state and which forms the

basis for the use of the quantum postulate in problems concerning atomic reactions.

In a judgment of the well-known paradoxes, which this assumption entails for the description of collision and radiation reactions, it is essential to consider the limitations of the possibilities of definition of the reacting free individuals, which is expressed by relation (2). In fact, if the definition of the energy of the reacting individuals is to be accurate to such a degree as to entitle us to speak of conservation of energy during the reaction, it is necessary, according to this relation, to coordinate to the transition between two stationary states a time interval long compared to the period associated with this process, and connected with the energy difference between the stationary states according to relation (1). This is particularly to be remembered when considering the passage of swiftly moving particles through an atom. According to the ordinary kinematics the effective duration of such a passage would be very small as compared with the natural periods of the atom, and it seemed impossible to reconcile the principle of conservation of energy with the assumption of the stability of stationary states (cf. «*Zeitschr. f. Phys.*», **34**, 142, 1925). In connexion with a discussion of the paradoxes mentioned above Campbell («*Phil. Mag.*», **I**, 1106, 1926) suggested the view that the conception of time itself may be essentially statistical in nature. From the view advanced here, according to which the foundation of space-time description is offered by the abstraction of free individuals, a fundamental distinction between time and space, however, would seem to be excluded by the relativity requirement. The singular position of the time in problems concerned with stationary states is, as we have seen, due to the special nature of such problems.

The possibility of a consistent application of the conception of stationary states depends on the fact that in any observation, say by means of collision or radiation reactions, permitting a distinction between different stationary states we are entitled to disregard the previous history of the

atom. The fact, that the symbolical quantum theory methods ascribe a particular phase to each stationary state the value of which depends upon the previous history of the atom, would for the first moment seem to contradict the very idea of stationary states. As soon as we are really concerned with a time problem, however, the consideration of a strictly closed system is excluded. The use of simply harmonic proper vibrations in the interpretation of observations means therefore only a suitable idealization which in a more rigorous discussion must always be replaced by a group of harmonic vibrations, distributed over a finite frequency interval. Now, as already mentioned, it is a general consequence of the superposition principle that it has no sense to coordinate a phase value to the group as a whole, in the same manner as may be done for each elementary wave constituting the group.

This inobservability of the phase, well known from the theory of optical instruments, is brought out in a particularly simple manner in a discussion of the Stern-Gerlach experiment, so important for the investigation of the properties of single atoms. As pointed out by Heisenberg, atoms with different orientation in the field may only be separated, if the deviation of the beam is larger than the diffraction at the slit of the de Broglie waves representing the translational motion of the atoms. This condition means as a simple calculation shows, that the product of the time of passage of the atom through the field, and the uncertainty due to the finite width of the beam of its energy in the field is at least equal to the quantum of action. This result was considered by Heisenberg as a support of relation (2) as regards the reciprocal uncertainties of energy and time values. It would seem, however, that here we are not simply dealing with a measurement of the energy of the atom at a given time. But since the period of the proper vibrations of the atom in the field is connected with the total energy by relation (1) we realize that the above mentioned condition for separability just means the loss of the phase. This

circumstance removes also the apparent contradictions, arising in certain problems concerning the coherence of resonance radiation, which have been discussed frequently, and which were also considered by Heisenberg.

To consider an atom as a closed system, as we have done above, means to neglect the spontaneous emission of radiation which even in the absence of external influences puts an upper limit to the life time of the stationary states. The fact that this neglect is justified in many applications is connected with the circumstance, that the coupling between the atom and the radiation field, which is to be expected on classical electrodynamics, is in general very small compared to the coupling between the particles in the atom. It is, in fact, possible in a description of the state of an atom to a considerable extent to neglect the reaction of radiation thus disregarding the unsharpness in the energy values connected with the life time of the stationary states according to relation (2) (cf. «*Proc. Camb. Phil. Soc.*», 1924 (Supplement) or «*Zeitschr. f. Phys.*», 13, 117, 1923). This is the reason why it is possible to draw conclusions concerning the properties of radiation by using classical electrodynamics. The treatment of the radiation problem by the new quantum theoretical methods meant to begin with just a quantitative formulation of this correspondence consideration. In the more rigorous form of the theory developed by Dirac («*Proc. Roy. Soc.*», A. vol. 114, pag. 243, 1927) the radiation field itself is included in the closed system under consideration. Thus it becomes possible in a rational way to take account of the atomistic character of radiation demanded by quantum theory. The renunciation regarding space-time pictures characterizing this treatment may be regarded as a striking illustration of the complementary character of the quantum theory. This is particularly to be borne in mind in judging the radical departure from the causal description of nature met with in radiation phenomena, to which we have referred above in connection with the excitation of spectra.

In view of the asymptotic connection of atomic pro-

perties with classical electrodynamics, demanded by the correspondence principle the reciprocal exclusion of the conception of stationary states and the description of the behaviour of individual particles in the atom might be regarded as a difficulty. In fact, the connection in question means that in the limit of large quantum numbers where the relative difference between adjacent stationary states vanishes asymptotically, mechanical pictures of electronic motion may be rationally utilized. It must be emphasized, however, that this connection cannot be regarded as a gradual transition towards classical theory in the sense that the quantum postulate would lose its significance for high quantum numbers. On the contrary, the conclusions obtained from the correspondence principle with the aid of classical pictures depend just upon the assumptions that the conception of stationary states and of individual transition processes are maintained even in this limit.

This question offers a very instructive application of the new methods. As shown by Schrödinger (*Naturwiss.*, 14, 664, 1926), it is possible, in the limit mentioned by superposition of proper vibrations to construct wave groups small in comparison to the «size» of the atom, the propagation of which indefinitely approaches the classical picture of moving material particles, if the quantum numbers are chosen sufficiently large. In the particularly simple case of a harmonic vibrator he was able to show that such wave groups will keep together even for any length of time, and will oscillate to and fro in a manner corresponding to the classical picture of the motion. This circumstance Schrödinger has regarded as a support of his hope to construct a pure wave theory without referring to the quantum postulate. As emphasized by Heisenberg the simplicity of the case of the oscillator, however, is exceptional and intimately connected with the harmonic nature of the corresponding classical motion. Nor is there in this example any possibility for an asymptotical approach towards the problem of free particles. In general the wave group will gradually

spread over the whole region of the atom. In fact, a simple calculation shows that the wave group corresponding to a bound electron can only be followed during a number of periods, which is of the order of magnitude of the quantum numbers associated with the proper vibrations.

Here again we meet with the contrast between the wave theory superposition principle and the assumption of the individuality of particles with which we have been concerned already in the case of free particles. At the same time the asymptotical connection with the classical theory, to which a distinction between free and bound particles is unknown, offers the possibility of a particularly simple illustration of the above considerations regarding the consistent utilization of the concept of stationary states. As we have seen, the identification of a stationary state by means of collision or radiation reactions implies a gap in the time description, which is at least of the order of magnitude of the periods associated with transitions between stationary states. In the limit of high quantum numbers these periods, however, may be interpreted as periods of revolution. Thus we see that no causal connection can be obtained between observations leading to the fixation of a stationary state and earlier observations on the behaviour of the separate particles in the atom.

Summarising, it might be said that the concepts of stationary states and individual transition processes within their proper field of application possess just as much or as little « reality » as the very idea of individual particles. In both cases we are concerned with a demand of causality complementary to the space-time description, the adequate application of which is limited only by the restricted possibilities of definition and observation.

It seems, in fact, possible, when due regard is taken of the complementary feature required by the quantum postulate, with the aid of the symbolic methods to build up a consistent theory of atomic phenomena, which may be considered as a rational generalization of the ordinary space-



time description. This view does not mean, however, that the classical electron theory can be regarded simply as the limiting case of a vanishing quantum of action. Indeed, the connection of the latter theory with experience is based on assumptions which can [scarcely be separated from the group of problems of the quantum theory. A hint in this direction was already given by the well known difficulties met with in the attempts of accounting for the individuality of ultimate electrical particles on general mechanical and electrodynamical principles. In this respect also the general field theory formulated in relativity theory has not fulfilled the expectation it had given rise to.

Notwithstanding this situation the classical electron theory has quite recently been the guide for a further development in connection with the idea, first put forward by Compton, that the ultimate electrical particles besides their mass and charge are endowed with a magnetic moment. This assumption, introduced with striking success in the discussion of the anomalous Zeeman effect by Goudsmit and Uhlenbeck, has essentially advanced the correspondence interpretation of the spectral laws and the periodic system. One might say, indeed, that the hypothesis of the magnetic electron together with the resonance problem elucidated by Heisenberg, which occurs in the quantum theoretical description of the behaviour of atoms with several electrons, have brought this interpretation to a certain completion. Just the intimate connection, however, obtained between the exclusion principle of Pauli, so important for the problem of atomic constitution, and the correspondence treatment excludes the hope of elucidating by means of the methods hitherto used the difference expressed through this principle in the behaviour of ultimate electrical particles and of the individuals known as light quanta. Such an elucidation would seem to be possible only by means of a rational quantum theoretical transcription of the general field theory, in which the ultimate electrical particles have found their natural position.

## Discussione sulla comunicazione Bohr

BOEN: Herr Prof. Bohr hat die Anschauungen, die wir uns über die Grundbegriffe der Quantentheorie gebildet haben, in so treffender Weise dargestellt, dass mir nur übrig bleibt, einige Bemerkungen hinzuzufügen.

Zuerst möchte ich betonen, dass die Quantentheorie heute ein einheitliches Denkgebäude darstellt, in dem die ursprünglichen Formalismen vereinigt sind, die auf Heisenberg's Ideen aufgebaute Matrizentheorie und die von de Broglie und Schrödinger entwickelte Schwingungstheorie.

Sodann scheint es mir wichtig, hervorzuheben, dass die neue Quantentheorie den Determinismus, der die ganze Naturforschung bisher beherrscht hat, aufgibt. Aber die Aufgabe der Kausalität im strengsten Sinne ist nur ein scheinbarer Verzicht. Denn die mechanistische Naturauffassung, wie sie bisher in Geltung war, musste zur Vorausberechnung zukünftiger Ereignisse die Annahme machen, dass der Zustand der Welt in einem Augenblick vollständig in allen Einzelheiten bekannt sei. Aber diese Annahme ist eine Illusion. Die eigentliche Erkenntnis der Quantentheorie besteht darin, dass die Naturgesetze selbst die vollständige Fixierung des Zustandes eines abgeschlossenen Systems verbieten. Je genauer eine Koordinate gemessen wird, um so ungenauer ist der zugehörige Impuls bestimmt. Das liegt an der Wellennatur der Materie und wird in der von Herrn Bohr angegebenen Ungenauigkeitsrelation von Heisenberg formuliert. Wird z. B. ein breites Bündel von parallel fliegenden Lichtquanten durch eine enge Blende geschickt, so breitet es sich hinter dieser umso mehr aus, je enger die Oeffnung ist, d. h. die

zur Blendenebene parallelen Impulskomponenten werden unbestimmt. Der Grund hierfür ist der Umstand, dass das Licht nicht nur korpuskulare, sondern auch wellenartige Eigenschaften hat; letztere bewirken eine « Beugung » an der Blende, ein fächerartiges Ausbreiten der Lichterregung: Man kann diesen Zusammenhang von Korpuskeln und Wellen in vielen Fällen so beschreiben, dass man sagt: Jeder Vorgang besteht aus Wellen, deren Intensität die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von individuellen Korpuskeln bestimmt. Eine solche Auffassung hat sich bei den Stosserscheinungen bewährt, über die ich eigentlich hier berichten wollte. Ich möchte jetzt nur einige Resultate mitteilen, die bei der quantitativen Berechnung gewonnen worden sind.

Herr Wenzel und Herr Oppenheimer haben gezeigt, dass beim Stoss einer Alfa-Partikel gegen einen Kern das berühmte Gesetz von Rutherford herauskommt, wenigstens für hohe Geschwindigkeiten. Ob für kleinere Geschwindigkeiten merkliche Abweichungen von der klassischen Formel zu erwarten sind, ist noch nicht ganz sicher gestellt. Die wellenmechanische Stosstheorie liefert, wie ich zeigen konnte, die allgemeinen Gesetze, die zuerst von Franck und Hertz beobachtet worden sind. Quantitativ ist der Stoss eines Teilchens gegen ein Wasserstoffatom durchgerechnet worden. Neuerdings hat mein Schüler Herr Elsasser nicht nur die diskreten Anregungsstufen, sondern auch das kontinuierliche Spektrum, d. h. die Stossjonisation in Betracht gezogen. Die Resultate sind befriedigend, wenn man berücksichtigt, dass die Rechnungen nur angenähert für grosse Geschwindigkeiten geführt werden konnten. Eine besonders hübsche Anwendung der Stosstheorie hat Herr Dirac gemacht, indem er die Dispersion des Lichts als Stoss von Lichtquanten gegen ein Atom auffasste, wobei es vorkommen kann, dass das Quant vom Atom absorbiert wird. Er erhält so eine Dispersionsformel mit Dämpfungsglied, also eine Theorie der Breite von Spektrallinien und der Lebensdauer angeregter Zustände. Zum Schluss möchte ich noch sagen, dass die verschiedenen mathematischen Formalismen jetzt einheitlich als Sonderfälle einer allgemeinen Operatortheorie angesehen werden können. Anschliessend an einen Ansatz von Herrn Wiener und mir haben die Herren Jordan und Dirac diesen Kalkül entwickelt und neuerdings hat ihn Herr v. Neumann in eine mathematisch strenge Form gebracht. Der Gedanke ist der: In

der alten Theorie hat die Angabe des Wertes einer Koordinate  $q$  einen Sinn; in der neuen dagegen lautet die entsprechende Angabe: Es besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür, dass eine Koordinate  $q$  einen bestimmten Wert hat. Jeder Koordinate  $q$  entspricht also ein Verteilungsgesetz, eine Funktion. Alle Probleme der Quantenmechanik lassen sich darauf zurückführen, das Verteilungsgesetz einer Grösse  $Q$  aus dem einer andern  $q$  zu berechnen. Aber wie beim Licht nicht die Intensitäten, welche die Häufigkeit der Lichtquanten bestimmen, einfachen Gesetzen folgen, sondern die Amplituden, so ist es auch hier; man muss « Wahrscheinlichkeitsamplituden » einführen, deren Quadrate die Wahrscheinlichkeiten und damit das beobachtbare Verteilungsgesetz bestimme. Diese Amplituden lassen sich dann nach relativ einfachen Regeln berechnen. Es läuft dies heraus auf die Bestimmung der Hauptachsen einer Fläche zweiten Grades im Raume von unendlich vielen Dimensionen. Es scheint, dass diese Theorie auf alle Fragen der Quantenmechanik die richtige Antwort gibt.

Mr. KRAMERS: I shall not be able to add anything fundamental to Professor Bohr's exposition of the physical principles underlying the new quantum mechanics. I should, however, like to draw your attention to some examples which illustrate, how the difficulties and paradoxes, which one earlier met in the quantum theory, are come over by the modern views. I am thinking especially of the principle of conservation of energy and momentum, which seemed to contradict the wave-theory of light. On account of this difficulty, Bohr, Kramers & Slater, a few years ago, proposed the view that the conservation laws must be considered as statistical laws, which only are valid if a great number of elementary processes are considered. As you all know, this view had to be abandoned when Bothe & Geiger, and Compton & Simon published their fundamental experimental researches on the Compton-effect. The difficulty, that the results of these experiments were at variance with the wave theory of light, disappears definitely, if the Broglie wave theory of matter is taken into account; at the same time, however, certain fundamental features of the Bohr-Kramers-Slater theory remain valid, viz. as regards the statistical character of the « occurrence » of the elementary processes, which plays an important part also in the modern theory.

The main point in the modern explanation of the Compton-effect is, that the conservation laws in these experiments only have a meaning to a certain approximation, due to the fact that on the wave mechanics, the occurrence of a Compton-effect in a definite region in space, and within a definite region of time can only be described by means of light waves and matter-waves, which are not exactly monochromatic waves with a definite direction of propagation in space, but which form beams limited in time and space. Due to this circumstance the amounts of energy and momentum and their changes involved in the Compton effect are not exactly defined. We must conclude, following the beautiful arguments of Heisenberg, that the validity of the conservation-laws is limited by an uncertainty which is fundamentally involved in the measurements which one might try to apply in order to test these laws as exactly as possible.

Similar considerations hold as regards the famous question of the one-to-one correspondence between the emission processes in a light source, and the absorption processes to which the light of the source may give rise. Also here, the assumption of an exact validity of the conservation-laws suggested by the light-quantum point in view, seemed to contradict the principles of the wave theory. Again wave mechanics show the way out of the difficulty, since they tell us what to expect if measurements were made in order to test the mentioned one-to-one correspondence. If these measurements show that a transition takes place within a certain time interval, an uncertainty is necessarily involved in the frequency of the corresponding radiation. An exact correspondence between the emission of a light quantum in the source and the absorption of the « same » light-quantum in the absorbing matter is therefore out of question, in agreement with the Bohr-Kramers-Slater theory. On the other hand, an approximate correspondence, the limits of which are directly derived from Heisenberg's considerations, can under suitable conditions always be found; as an example of such a correspondence we may consider the Geiger-Bothe experiment; on the theory the times at which the scattered light quantum and the recoil electrons are observed, are not exactly defined, but this uncertainty is much smaller than the accuracy with which the time is measured in the experiment.

HEISENBERG: Ich möchte zuerst über eine Frage sprechen, auf die Herr Prof. Bohr selbst in seinem Vortrag hingewiesen hat. Die physikalische Bedeutung der Ungenauigkeitsrelation  $\Delta p \Delta q \sim \hbar$  und ihr Zusammenhang mit den allgemeinen von Bohr hervorgerufenen Gesichtspunkten ist ja erst durch die Untersuchungen von Bohr ganz klargestellt worden. Es sei deshalb hier nur auf eine Analogie hingewiesen, welche diese Relation mit einer Beziehung in den Grundlagen der Relativitätstheorie hat: In der Relativitätstheorie ist von fundamentaler Wichtigkeit die Definition des Begriffes der Gleichzeitigkeit. In jede Messung, die zur Definition dieses Begriffes dient, geht die Lichtgeschwindigkeit notwendig ein. Gäbe es Experimente, die eine genauere Definition ermöglichen, z. B. Signale, die sich mit Ueberlichtgeschwindigkeit fortpflanzen, so wäre die Relativitätstheorie unmöglich. Eine solche genauere Definition ist aber unmöglich und dadurch ist Platz geschaffen für das Postulat der *konstanten* Lichtgeschwindigkeit. Ähnlich ist es mit der Relation  $\Delta p \Delta q \sim \hbar$ . Gäbe es eine genauere Definition von Ort und Impuls, so wäre die Quantenmechanik unmöglich. Erst die allgemeine Gültigkeit der Relation  $\Delta p \cdot \Delta q \geq \hbar$  schafft Raum für die Interferenzerscheinungen, die für die Quantenmechanik typisch sind.

Auf eine weitere Analogie möchte ich Sie aufmerksam machen. In der Relativitätstheorie muss zu jeder Beobachtung das Koordinatensystem angegeben werden, von dem aus sie gemacht wird. Erst die Wahl des Koordinatensystems teilt die Welt ein in Raum und Zeit. In der Quantenmechanik spielt, wie Herr Prof. Bohr dargelegt hat, die Beobachtung eine ganz merkwürdige Rolle. Man könnte die ganze Welt als *ein* mechanisches System behandeln, aber dann bleibt nur noch ein mathematisches Problem übrig, der Zugang zu den Beobachtungen ist dann versperrt. Um zur Beobachtung zu gelangen, muss man also irgendwo ein Teilsystem aus der Welt ausschneiden und über dieses Teilsystem eben « Aussagen » oder « Beobachtungen » machen. Dadurch zerstört man dort den feinen Zusammenhang der Erscheinungen und an der Stelle, wo wir den Schnitt zwischen dem zu beobachtenden System einerseits, dem Beobachter und seinen Apparaten andererseits machen, müssen wir Schwierigkeiten für unsere Anschauung erwarten. Aus der Gleichung  $\Delta p \Delta q \sim \hbar$  wissen wir, dass wir nicht gleichzeitig Ort und Impuls eines Teilchens beliebig genau beobachten können. Jede Beobachtung teilt

in gewisser Weise die Welt ein in bekannte und unbekannte oder besser: mehr oder weniger genau bekannte Grössen.

Hierfür möchte ich ein Beispiel geben. Denken Sie an die kräftefreie Bewegung eines Elektrons. Aus dem Vortrag von Prof. Bohr haben Sie gehört, wie mit einem Mikroskop der Platz des Elektrons etwa mit der Genauigkeit  $\Delta q$  gemessen werden kann, wobei dann die Geschwindigkeit mit der Genauigkeit  $\Delta p$  bekannt ist ( $\Delta p \Delta q \sim h$ ). Wenn man an der Born'schen statistischen Deutung der de Broglie-Wellen festhält, so muss man also das Resultat der Mikroskopbeobachtung dahin interpretieren, dass die Beobachtung ein Wellen-oder Wahrscheinlichkeitspaket konstituiert, das von Wellen des Frequenzbereiches, welcher  $\Delta p$  entspricht ( $p = \frac{h}{\lambda}$ ), durch Superposition in dem von Bohr hervorgehobenen Sinne zusammengesetzt ist. Dieses Wellenpaket bewegt sich nicht nur geradlinig im Raum fort, sondern es breitet sich auch im Lauf der Zeit aus. Für eine neue Beobachtung gibt das Wellenpaket die Wahrscheinlichkeit, das Elektron an einer bestimmten Stelle zu finden. Die neue Beobachtung selbst aber reduziert wieder das Paket auf die ursprüngliche Grösse  $\Delta q$ , sie trifft eine Auswahl aus einer Fülle von Möglichkeiten und reduziert dadurch für die Zukunft die Möglichkeiten. Diese unstetige Aenderung des Wellenbildes bei einer Beobachtung scheint mir ein wesentlicher Zug der Quantenmechanik. Man muss eben Ernst machen mit der Vorstellung der « Wahrscheinlichkeitswellen ». Die Wellen haben nicht die unmittelbare Realität, die wir früher den Wellen der Maxwell'schen Theorie zugeschrieben haben. Man muss sie als Wahrscheinlichkeitswellen deuten und daher plötzliche Aenderungen bei jeder neuen Beobachtung erwarten.

FERMI: La nuova teoria dei quanti, di cui il prof. Bohr ci ha illustrate le basi concettuali, getta nuova luce sopra il problema dell'irradiazione. È mio desiderio richiamare l'attenzione sopra alcuni aspetti di questo problema. La questione della reazione della radiazione meccanica quantistica può esser trattata con il seguente metodo che permette di ottenere facilmente dei risultati concreti, benchè esso sia in buona parte ipotetico. Consideriamo per semplicità un sistema nel quale siano ad un

certo istante eccitati due stati quantici nel senso di Schrödinger; secondo l'interpretazione statistica ciò vorrà dire che se si facesse una esperienza per decidere in quale di questi due stati l'atomo si trova effettivamente, esisterebbe un rapporto definito per le probabilità di trovarlo nell'uno o nell'altro di essi.

Si può allora facilmente calcolare il momento elettrico del sistema il quale viene ad essere una funzione del tempo e dà, secondo la teoria classica dell'irradiazione, origine a una irradiazione con frequenza determinata secondo la relazione di Bohr dalle energie dei due stati, e a una reazione di radiazione che nella teoria classica è rappresentata da una forza avente in prima approssimazione la grandezza

$$\frac{2}{3c^2} e \ddot{p}$$

Questa forza può formalmente rappresentarsi come derivante da un potenziale variabile col tempo

$$(1) \quad V_1 = -\frac{2}{3c^2} e (\ddot{p}_x x + \ddot{p}_y y + \ddot{p}_z z)$$

Si può fare l'ipotesi che per tener conto della reazione della radiazione basti aggiungere al potenziale del sistema il potenziale (1). Effettivamente si trova che l'ipotesi conduce a risultati plausibili; si trova infatti che, come conseguenza di tale aggiunta al potenziale del sistema, esso passa dallo stato di maggiore energia a quello di energia minore in un tempo dell'ordine di grandezza delle vite medie atomiche. Si può anche facilmente seguire il modo in cui avviene tale passaggio tra i due stati quantici e calcolare quindi p. e. la larghezza e la forma della riga spettrale che viene emessa nel salto quantico (1).

Circa i nuovi metodi statistici nella meccanica dei quanti, vorrei fare qualche considerazione. È noto che la teoria dei quanti permette di determinare in modo del tutto naturale le dimensioni delle celle in cui è necessario dividere lo spazio delle fasi secondo la statistica di Boltzmann e Maxwell; se però in base a tale determinazione si vuole costruire la statistica di un gas perfetto ci si accorge che essa non è sufficiente allo scopo,

(1) E. FERMI, « Rend. Lincei », 5, 795, 1927.



poichè quando le dimensioni del recipiente in cui il gas è racchiuso diventano grandi gli stati quantici diventano più fitti per modo che alla fine viene a cessare ogni effetto della loro discontinuità.

Per superare queste difficoltà sono stati recentemente fatti due tentativi, uno per parte di Einstein e uno da me; nel caso di Einstein si ammette tra le molecole del gas una dipendenza statistica del tipo di quella proposta da Bose per il caso dei quanti di luce; nel caso mio si è invece applicato a tutto il gas, considerato come un unico sistema costituito da tutte le molecole (che sono eguali tra di loro) il principio di esclusione di Pauli.

I rapporti tra queste due statistiche sono stati chiariti per mezzo della nuova meccanica dai lavori di Heisenberg, Dirac e Winter; essi han dimostrato che se si ha un sistema che contiene delle particelle identiche tra di loro i suoi termini si dividono in gruppi per modo che non è in alcun modo possibile ottenere dei passaggi tra due termini che appartengano a gruppi differenti. Uno di questi gruppi soddisfa alla statistica di Bose-Einstein e l'altro al principio di esclusione di Pauli e quindi alla statistica proposta dall'autore. L'esperienza ha fino ad ora dimostrato che gli elettroni di un atomo e anche i corpuscoli positivi soddisfano sempre al principio di esclusione.

Applicando al gas di elettroni nell'interno di un metallo tale statistica, Pauli ha potuto spiegare il fatto che il paramagnetismo dei metalli alcalini solidi è considerevolmente minore di quanto corrisponderebbe al valore del momento magnetico dell'elettrone, e il Prof. Sommerfeld ci ha mostrato come si possa in base ad essa render conto anche di molte altre proprietà della conduzione metallica.

Si può anche cercare in base alle stesse ipotesi di costruire una teoria dei metalli capace di render conto delle forze che tengono insieme la compagine del metallo. Basta per ciò considerare gli ioni positivi del metallo disposti ai vertici del reticolo cristallino del metallo e calcolare poi la distribuzione degli elettroni di valenza sotto l'azione delle forze elettrostatiche con metodo simile a quello applicato da Debye e Hückel nella loro teoria degli elettroliti forti, ed applicando naturalmente la nuova statistica al posto di quella classica. I calcoli numerici necessari per questa teoria sono però assai lunghi e non sono ancora completi.

HEISENBERG : Es hat sich in der letzten Zeit herausgestellt, dass auch für die positiven Elektronen oder Protonen die Fermi-Statistik gilt. Der Gang der Untersuchung war etwa folgender: Die Gleichheit der negativen Elektronen und ihre statistischen Eigenschaften äussern sich z.B. im Heliumspektrum in der Einteilung aller Terme in ein « Ortho- und Parasytem ». Uebergänge vom Ortho- zum Parasytem sind sehr selten. Aehnlich lässt sich das Bandenspektrum z.B. des Wasserstoffmoleküls einteilen, der Gleichheit der beiden Kerne entsprechend, in zwei Systeme, die man auch Ortho- und Parasytem nennen kann. Von einer Rotationsbande gehört immer abwechselnd eine Linie zum Ortho- eine zum Parasytem; daraus folgt ein charakteristischer Intensitätswechsel in den Rotationsbanden, der von Hund und mir näher studiert wurde. Hund rechnete die spezifische Wärme des Wasserstoffmoleküls aus, wobei er in gewöhnlicher Weise thermisches Gleichgewicht zwischen allen möglichen Zuständen des Moleküls annahm. Bei Annahme der Fermi-statistik ergab sich aber so keine Uebereinstimmung mit der Erfahrung. Die Schwierigkeit wurde von Denison aufgeklärt. Die Uebergänge zwischen Ortho- und Parasytem sind *ausserordentlich* selten, die Rechnung zeigt, dass sie bei tiefen Temperaturen etwa alle paar Monate vorkommen. Also hängt die spezifische Wärme des Wasserstoffgases wesentlich davon ab, ob die Messung in kurzen oder langen Zeiten ausgeführt wird. Für kurze Zeiten verhält sich Wasserstoff wie ein Gemisch von zwei Gasen, einem Ortho- und einem Paragas. Jetzt ergibt die Annahme der Fermi-Statistik Uebereinstimmung mit der Erfahrung. Das Resultat der Untersuchung war also: Die Protonen gehorchen der Fermi-Statistik, ferner besitzen sie, wie die negativen Elektronen, ein Drehmoment der Grösse  $\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$ .

Das Studium der Bandenspektren durch Hund gab übrigens noch einige interessante Resultate hinsichtlich der komplizierteren Atomkerne: Heliumkern und Sauerstoffkern haben *kein* Drehmoment, viele andere Kerne z.B. Stickstoff haben ein Drehmoment. Dies stimmt gut zu den neuesten Beobachtungen von Aston über die Bindungsenergie der Kerne, nach denen auch Helium, Kohle und Sauerstoffkern als besonders stabil anzusehen sind.

PAULI: Es muss wohl als ein Schönheitsfehler der bisher erreichten Fassung der Quantenmechanik angesehen werden, dass das « Äquivalenz-Verbot » eine zusätzliche Annahme notwendig macht, welche besagt, dass von den verschiedenen Lösungen der quantenmechanischen Gleichungen nur eine, die schiefssymmetrische, in der Natur realisiert ist. Vielleicht gibt die von Dirac herrührende Fassung der Quantenelektrodynamik einen Fingerzeig, in welcher Richtung die Beantwortung dieses noch ungelösten Problems gesucht werden muss. In der Dirac'schen Theorie wird nämlich die Einführung der Orts- und Zeitkoordinaten der Lichtquanten in einem weniger engem Anschluss an die Methoden der Punktmechanik vollzogen als die Einführung der Koordinaten der materiellen Teilchen. Jedenfalls scheint das Problem einer näheren Begründung des Äquivalenz-Verbotes mit dem der Struktur der Elektronen und Protonen zusammenzuhängen.

**CAPITOLO VII**

**SEDUTA DI PAVIA  
SINTESI DEI LAVORI COMPIUTI  
E DEI PROBLEMI ATTUALI**

**17 SETTEMBRE 1927**

***Presidenza: MAJORANA***



## Discorso del Prof. O. Rossi

Rettore della R. Università – Pavia

L'onore che viene alla nostra gloriosa Università dall'essere convenuti qui, in questi giorni, i più celebri Fisici del mondo intero, è tale da rendere a me gradito il dovere, di porgere loro il saluto in suo nome, anche se misuro esattamente tutta la difficoltà di adempierlo in maniera adeguata, in questo recinto dove campeggia la figura del Grande che noi onoriamo e dove sembra che lieto aleggi il suo spirito.

Ai convenuti di tutte le nazioni, delle quali ignoro la lingua o la conosco così poco da non riuscire neppure a maltrattarla come ho fatto delle altre, porgo il saluto del nostro Ateneo e li ringrazio della loro presenza a questa festa dello spirito. Ringrazio e saluto i fisici della nostra bella Italia che uniscono al culto del passato lo slancio verso l'avvenire, risultando dall'armonica fusione di queste due forze, una tenacia di propositi, un ardore di concetti, una costanza di esecuzione tali da rendere la loro opera ammirevole e ammirata.

*Signori e Signore,*

solo il poeta perfetto potrebbe con le parole più espressive dell'idioma dar forma degna ai sentimenti contrastanti di umiltà e di orgoglio, di audacia e di timore che noi proviamo in questo momento. Poichè nel rievocare l'opera colossale di Alessandro Volta, l'uomo ora crede di potere tutto osare, ed ora si arresta pavido, quasi timoroso di non potere

fare nulla di più grande, o almeno di degno, così come Zeusi, ammirando, più non osò dividere la linea tracciata da Apelle.

Se l'audacia ha sovente trionfato, come dimostrano i prodigiosi progressi dell'elettrotecnica e dell'elettrologia, ciò non dipende soltanto dal fatto che l'audacia — sentimento dinamico — vince spesso il timore — sentimento statico — ma anche da questo che lo studioso trova nell'opera di Volta, come discepolo accanto al Maestro, l'avviamento e l'incoraggiamento alle nuove ricerche.

Ammiro le scoperte del Grande che Pavia vanta tra i suoi insegnanti, ma più ammiro, e quasi mi sgomenta la poderosa filosofica sua mente, la mirabile sua facoltà di associazione, che gli permise di trovare i rapporti più semplici tra i fatti, di darne le spiegazioni più persuasive e più stabili e indicare quelle ipotesi che sono assai vicine alla realtà e guidano a scoprirla.

Alessandro Volta divenne presto famoso fra i suoi contemporanei, dotti e laici, per la novità delle sue scoperte, per l'attrattiva singolare delle sue brillanti esperienze, e per i tentativi, spesso coronati da successo, di renderli utili alla umanità. Cosicchè nel consenso generale e nell'ammirazione di tutti egli potè avere il presagio di quell'immortalità che l'umanità, mai dimentica dei suoi benefattori, gli ha decretata con sentenza inappellabile. Ma la grandezza dell'opera sua può essere compresa e sentita appieno soltanto dagli studiosi, poichè la grandezza quasi divina dello scienziato, non sta tanto nel procurare al mondo un fremito nuovo, al contatto delle cose, quanto nel determinare un nuovo orientamento dello spirito rispetto alla materia e nel fornirgli le armi per una progressiva evoluzione.

Questa grandezza riconosceste Voi, illustri Fisici di tutto il mondo, nell'opera di Volta, e per questo in lingue diverse, ma con la stessa sincera gratitudine e con animo quasi filiale, avete premesso all'esposizione delle vostre scoperte la sua celebrazione. Ed a me piace pensare che voi siate qui venuti quasi figli riverenti per visitare quella che fu la

casa scientifica del Padre, ansiosi di provare quella sottile commozione che noi proviamo quando, stanchi delle fatiche della vita, ritorniamo alla casa paterna e dalle cose, che pur hanno il loro linguaggio, udiamo parole di pace e di incitamento.

E davvero, se noi percorriamo questi portici avendo presente allo spirito la storia dell'epoca in cui visse il nostro Grande, noi ci sentiamo pervasi da quella commozione che si ha solo *ubi homo additus est naturae*. Pare di veder qui conversare con Volta e l'illustre Spallanzani, ed il Fontana, ed il Brugnatelli e con lo Scarpa il Rasori. Epoca mirabile di mirabili uomini, quella in cui l'Università di Pavia ospitò come Maestri questi sommi, epoca forse unica nella storia della scienza, che redime nella memoria dei posterì l'artificiosità e la neghittosità di quella immediatamente precedente.

Come campeggiano tra i Grandi, i Grandi di questa epoca! Essi studiano come umanisti, filosofeggiano con rigore, sperimentano con genialità e con tecnica quasi magica, enunciano con modestia scoperte mirabili, e quasi membri della stessa famiglia si comunicano i loro studi, si palesano le loro ansie, i loro dubbi, le loro speranze: e nonostante i disagi dei viaggi e la povertà che spesso fu loro compagna e che ci pare perfino bella, tanto essi seppero con dignità non solo tollerarla ma trascurarla, si visitano l'un l'altro quasi messi e sacerdoti dell'unica internazionale possibile, quella della scienza.

È bello e caro il quadro che con parole eleganti il collega Janet ha rievocato a Como di Volta, che dimostra la costruzione e gli effetti della pila al Primo Console; ma davvero ci parrebbe di contemplare un convegno di semidei se un artista riuscisse a ritrarre insieme intenti a trovare le ragioni dei fenomeni — come avvenne a Parigi — Volta, Lavoisier e Laplace, il dominatore delle leggi dei mondi, che, morto nello stesso giorno di Volta, noi, memori, ricordiamo oggi con lui.

Signore e signori! Sosterà mai la diuturna fatica della Scienza? Lo sforzo secolare tormentato della tormentata



Umanità verso la conoscenza? Certamente no avanti che il nostro pianeta si disfaccia nel mondo immenso dal quale proviene; no poichè la ricerca del progresso è istinto indispensabile della vita e la possibilità di progredire è senza limiti. Ancora oggi come ai tempi di Arago, l'ignoto tiene la parte del leone, e noi possiamo affermare che nulla è più reale dell'immaginazione, più irreal della realtà.

Oh! anche gli scienziati sentono talora l'ammonimento del poeta

« Ne dis jamais "encore" et dis plutôt "assez" »

ma non lo possono ascoltare poichè la scienza richiede quell'eroismo costante che consiste nell'assalire senza posa l'ignoto, nell'aggrederlo senza irritarsi o scoraggiarsi davanti alla sua quasi invulnerabile immortalità.

Gloria a Te, o Grande, che ci hai dato dei mezzi posenti per armare questo eroismo e che ci permetti di ripetere con la stessa speranza ma con maggior convinzione i versi del poeta filosofo

Es is ein gross Ergötzen  
Sich in den Geist der Zeiten zu versetzen  
Zu schauen wie vor uns ein Weiser Mann gedacht  
Und wie wir's dann zuletzt so herrlich weit gebracht.

Savants Déléguées de notre soeur la France « dont le lait de la louve romaine fait le plus beau du sang », qui parlez un jolie language tout fleuri des fleurs des champs et des bois par ce qu'il est né, comme le nôtre, du sillon fecond, à vous nos compagnons dans le travail acharné d'arracher son voile à l'inconnu, à vous nos frères d'armes dans l'épopée, notre ancienne Université adresse ses meilleures reconnaissantes salutations !

Most honorable Representatives of english speaking peoples, of those of the old Britannia proud of her powerful long history and of those of the United States which already

wrote glorious pages on their own and which we admire  
because they are everyday teaching that

in all trials or troubles  
the true watchward of life must be  
« Never give up »

I have the pleasure to welcome you in the name of  
our old University!

Hochgeschätzte Vertreter der Gelehrten aller Länder wo  
die deutsche Sprache klingt, jener Gelehrten welchen die  
Wissenschaft und die Menschheit, wegen ihrer erfolgreichen  
Entdeckungen und geistreichen Anwendungen, immer dankbar  
sein werden, und welche neuerdings, mit ihrem Volk voll-  
ständig uebereinstimmend, jene Festigkeit in Arbeit-von  
welcher das Dauer der Nationen abhängt-gezeigt haben,  
unsere alte Universität, die damals auch die *Clerici vagantes*  
Ihrer Länder besuchten, mit unseren das ewige Lied  
der Jugend singend, grüsst Sie freundlich und sagt « Will-  
kommen » !

Ia blagodariu vas ot sierdzzie Deputatov chotorui pri-  
chodili is daliekii Rossii, i scelaiu vascei rodinie cto kak  
moscno ranieie mui budiem snova scasivate s poetom

Seiroco tui Russ  
. . . . .  
po sieduim moriam  
is daliekik stran  
na poklon tiebie  
korabli idut !



## Saluto ai Congressisti dato dal Prof. A. Amerio

Direttore dell'Istituto Fisico « Alessandro Volta »

Pavia

*Messieurs les Congressistes,*

L'honneur et le plaisir qui me sont échus de souhaiter la bienvenue aux Représentants de la Physique de tous les pays, ne s'égalent qu'à l'importance de cette réunion se passant dans la salle de Volta lui-même.

L'affinité spirituelle, qui lie entre eux les physiciens de tant de nations, lesquels, avant même de se connaître personnellement, se connaissaient déjà profondément par l'étude réciproque de leurs œuvres, doit se faire sentir plus fortement dans cette salle austère.

Car, il est bien vrai, Messieurs, que vous connaissez l'œuvre grandiose, fondamentale de Volta, qui a été tout récemment soumise à de nouvelles études, et au sujet de laquelle vous avez maintes fois entendu ou fait des communications, mais rien ne saurait être, à mon avis, plus touchant et plus suggestif que la pensée que nous, qui sommes tous un peu les fils spirituels du grand Volta, nous qui appartenons à toutes les contrées du globe, nous nous trouvons rassemblés dans cette salle qui a été voulue par Lui, et où sa voix pleine d'autorité a retenti pendant plusieurs années, dans ses leçons célèbres et dans les discussions scientifiques.

Nous nous trouvons maintenant dans son Institut, où il a travaillé sans relâche pendant plus de trente ans, pour atteindre les résultats merveilleux que tout le monde connaît et qui ont eu la plus grande influence sur la vie moderne, qu'ils ont profondément transformée.

Il me semble vraiment que son esprit doit être avec nous, entre les restes des appareils qu'il a construits de ses mains, pour ses innombrables expériences et qui nous le rappellent sans cesse, comme son hermès sévère qui, d'en haut, semble veiller sur nous. Il me semble aussi que son esprit a dû planer sur nous pendant les séances du Congrès, et c'est là pour moi une grande certitude que les résultats du Congrès ont été dignes de lui et très honorables pour nous, en montrant le haut degré du développement de toutes les branches de la physique dans tout le monde.

Pour manifester notre amour pour le grand Physicien qui fonda et illustra cette chaire et cet Institut, nous avons demandé au Ministère de l'Instruction Publique l'autorisation de dénommer cet Institut de Physique « Institut Alessandro Volta », et puisque le Ministère nous l'a accordée, c'est avec le plus grand plaisir que nous choisissons cette occasion solennelle pour le proclamer.

A cet égard notre éminent latiniste, M. le professeur Galdi, a bien voulu dicter une inscription où s'allient l'esprit du savant et l'inspiration de l'artiste. Elle a été gravée sur marbre et placée sur la porte d'entrée de l'Institut.

Les traditions de cet Institut de Physique se sont maintenues à travers tous les événements politiques du siècle passé par les successeurs de Volta et je n'ai pas besoin de dépenser beaucoup de mots, puisqu'il suffit que je vous rappelle: *Giuseppe Belli*, qui inventa le duplicateur électrique, la première des machines à induction, et qui fit de nombreuses recherches très appréciées dans plusieurs champs de la physique; *Gioranni Cantoni*, esprit de philosophe, dont on connaît une des meilleures et plus simples déterminations de l'équivalent de la chaleur; *Adolfo Bartoli* qui fit lui aussi une bonne détermination de cet équivalent et nous laissa des mesures des chaleurs spécifiques d'une grande précision, parmi lesquelles celle de l'eau et qui, indépendamment de Maxwell, découvrit la pression de la lumière, pression qu'on appelle de Maxwell-Bartoli; *Michele Cantone*, dont tout le monde connaît les recherches classiques sur l'élasticité, recherches

qu'il accomplit dans cet Institut, sans parler des autres qu'il fit ailleurs.

Messieurs, Vous avez accueilli l'appel amical que vous ont adressé les physiciens italiens et vous êtes accourus de tous les pays, même des plus éloignés, pour honorer un de nos plus grands précurseurs, un des plus grands bienfaiteurs de l'humanité, Volta, *qui sut lui donner le courant électrique*.

Vous êtes venus, supportant les ennuis des longs voyages et faisant le sacrifice d'un temps précieux, que vous auriez pu consacrer à vos recherches.

C'est pour cela que moi, son actuel et très lointain successeur, je me sens très ému de votre manifestation de respect et d'admiration pour Volta, et que je vous en remercie de tout mon cœur, ainsi que je remercie notre illustre Président, M. le prof. Majorana, qui, appréciant la haute importance de cette sorte de pèlerinage à Pavie, a bien voulu accorder l'honneur d'une des séances du Congrès, à l'Institut d'Alessandro Volta.

Messieurs les Congressistes, je termine en souhaitant que vous ayez le plus grand bonheur dans vos recherches et que les liens qui existent entre les Physiciens de tout le monde se fassent toujours plus intimes au profit de la science, pour le plus grand bien de l'humanité.

## ALEXANDER VOLTA

INCOMPARABILIS NATURAE PERSCRUTATOR  
SCIENTIAE DOCTRINAM HIS AEDIBUS PROFESSUS  
MULTA AC NOVA PRODIGALITER INVENIT

---

TANTO VIRO

QUASI LIMES AD COELI ADITUM PATET

---

ANNUAT UT PHYSICIS BLANDEQUE INSPIRET IMAGO  
HAEC SEDES VOLTAE NOMINE NOMEN HABET

MCMXXVII



# Volta e le leggi della dilatazione e dei miscugli degli aeriformi

A. Amerio – Pavia

*Signori Congressisti !*

Nell'occasione di questa solenne riunione di Fisici, nell'aula del grande Volta, desidero richiamare l'attenzione del Congresso Internazionale di Fisica, su un argomento che fu a più riprese portato alla pubblica discussione, senza risultato.

Ricordo prima il lavoro del Prof. Icilio Guareschi <sup>(1)</sup>, poi quello del Prof. Guido Grassi <sup>(2)</sup>, il quale ultimo giunse, per la parte comune, alle mie stesse conclusioni.

Si tratta della questione riguardante le *leggi della dilatazione dei gas e sulle tensioni dei vapori*.

Certo, al nome del Volta, la gloria di una legge in più che, da lui scoperta, gli venga universalmente riconosciuta, poco aggiunge. Tuttavia, secondo una convinzione oramai molto diffusa, si tratta soprattutto di giustizia, e d'altra parte è innegabile che il nome di questo Sommo tanto più acquista quanto più se ne studiano le opere.

In fondo in fondo, si dice dai più che la gloria del Volta sta nella pila e, non conoscendo lo stato dell' Elettrologia verso il 1780, si dimentica facilmente tutto il resto che Egli fece, ed è divenuto patrimonio comune, sia nel campo dell' Elettrologia, sia al di fuori. Anche senza la pila, l'opera del Volta è così grande ed è tanta parte della Fisica del

---

<sup>(1)</sup> « Arch. f. die Geschichte der Naturwissenschaften » ecc., 1914.

<sup>(2)</sup> Atti Acc. Torino, vol. 50, 1914-15.



tempo, da attribuire al Volta, considerato come scienziato, un carattere di generalità tale da farcelo vedere come un Fisico, per l'epoca in cui visse, veramente completo e perfetto in tutte le sue manifestazioni.

## II. — LA DILATAZIONE TERMICA DEI GAS.

Occupiamoci dell'opera che il Volta pubblicò nel 1793 nel vol. IV degli « Annali di Chimica » del Brugnatelli, sotto il titolo: « *Memoria sulla uniforme dilatazione dell'aria per ogni grado di calore, cominciando da sotto la temperatura del ghiaccio fin sopra quella dell'acqua: e di ciò che sovente fa parer non equabile tal dilatazione, entrando ad accrescere a dismisura il volume dell'aria* ».

In essa il Volta fin dalle prime righe si propone nettamente il quesito: *L'aria si dilata ella uniformemente pel calore, cioè procede con passo equabile, ricercando eguali aumenti di volume per eguali addizioni di calore?... E qual'è la quantità di cui cresce per ogni giunta data di calore?*

Dopo alcune premesse sulla dilatazione termica del mercurio, che risulta approssimativamente equabile, e sulle dilatazioni di altri liquidi, acqua ad esempio, che non sono equabili, procede all'esame dei lavori fatti precedentemente sulla dilatazione dell'aria; ne passa molti in rassegna, una ventina, e trova appoggi al suo concetto della dilatazione uniforme dell'aria, nella *Pirometria* di Lambert, e in altre opere, tra le quali gli piace quella di De Luc; nella prima trova delle ragioni teoriche, nella seconda delle conferme sperimentali.

Ma vi sono molte discordanze, e queste il Volta esamina minutamente: ad esempio il Morveau trova che il coefficiente di dilatazione cresce con la temperatura, il Luz che cresce fino a 20° Réaumur, poi si mantiene costante sino a 60° e oltre questa temperatura decresce; il Roy trova lo stesso all'incirca: che cioè il coefficiente cresce fino a 62° Fahrenheit e poi è costante fino a 212° F.

Il Volta attribuì queste differenze a umidità del recipiente, umidità che si sprigiona col riscaldamento, determi-

nando in un primo tempo una eccessiva dilatazione e poi, una volta che si sia tutta sprigionata, comportandosi come l'aria. Eliminando più o meno bene l'umidità delle pareti, egli riesce a riprodurre i vari casi descritti nelle ricerche esaminate.

Perciò il Volta elimina questo vapore che può sprigionarsi durante l'esperienza, sostituendo l'acqua occorrente per le misure con l'olio e facendo bollire questo lungamente nel recipiente stesso destinato alle misure. L'apparecchio usato è in sostanza un termometro ad aria che egli riscalda di  $20^\circ$  in  $20^\circ$  Réaumur, a partire dal ghiaccio fondente fino a  $80^\circ$  R.; con esso trova che per ogni  $20^\circ$  R. l'aria si dilata sempre di circa nove centesimi e un quarto del volume che aveva a  $0^\circ$ , così che a  $80^\circ$  R. il volume è diventato  $137/100$  del volume che aveva a  $0^\circ$ .

Il Volta trova così che il coefficiente di dilatazione dell'aria è  $1/216$  se la temperatura è espressa in gradi Réaumur, (pari a  $0,00370$  in centigradi), valore il quale, dati i mezzi de' quali egli disponeva, è veramente molto buono e dimostra la cura e la perizia con le quali egli esegui le determinazioni.

Se l'esperienza è fatta in presenza di acqua, il volume cresce enormemente, e a  $77^\circ$  R. è sestuplo del volume a  $0^\circ$ ; il che dice che a quella temperatura i  $4/3$  di quel volume sono occupati dal vapore di acqua. Ma in questo caso ci si trova in presenza di acqua che può provvedere il vapore presso che indefinitamente.

Se invece il vapore si svolge solo per l'umidità delle pareti, si ha da prima una dilatazione maggiore di  $1/216$  per grado R. che però a poco a poco, col crescere della temperatura, diventa  $1/216$ , per poi conservare questo valore.

Il Volta, in base a quest'ultimo risultato, ritiene di poter asserire che anche il vapore d'acqua abbia lo stesso comportamento dell'aria e dice precisamente così: « *L'aria sibbene vaporosa, ma che non possa ricercare altronde nuovi vapori... si dilata pel calore uniformemente e della quantità circa che ho notato, cioè di  $1/216$  per ogni grado dalla temperatura del ghiaccio fin verso il termine dell'ebullizione* ».

È difficile apprezzare in modo sicuro l'attendibilità della deduzione che il Volta fa da quest'affermazione, per ciò che riguarda la dilatazione del vapor d'acqua, perchè pare che il vapore di acqua presente nelle sue determinazioni, non potesse mai essere in notevoli quantità, ma solo di alcuni centesimi, e in tal caso è chiaro che per poter influire sensibilmente sui risultati, esso avrebbe dovuto avere un comportamento molto diverso da quello dell'aria.

Vediamo ora l'opera del Gay-Lussac.

Questo valoroso fisico e chimico, negli « *Annales de Chimie* » del 1802, pubblicò una estesa monografia dal titolo: « *Recherches sur la dilatation des gas et des vapeurs, lues à l'Institut National l'11 Pluviôse - An. 10* ».

Nella prima parte sono contenute delle osservazioni generali di termometria e il Gay-Lussac attribuisce al vapore d'acqua alcune delle incertezze che si avevano nel problema della dilatazione dei gas. In seguito passa in rassegna i lavori eseguiti sull'argomento da 14 sperimentatori, ma fra questi non figura il nome del Volta.

Poi descrive gli apparecchi adoperati e i due metodi seguiti. In uno di essi il gas è in contatto con acqua, che però non viene riscaldata, nell'altra col mercurio. Egli riempie un palloncino di vetro, ben asciugato, con aria a 0° e poi lo immerge nell'acqua bollente; parte dell'aria, per la dilatazione, sfugge e la sua quantità è data dal peso dell'acqua che, pel successivo raffreddamento, va ad occupare il posto dell'aria uscita.

Così egli studia la dilatazione totale da 0° a 100° C., per l'aria, l'idrogeno, l'ossigeno, l'azoto, e trova che per tutti essa ammonta a 37,5/100 del volume a 0°; per la qual cosa il coefficiente medio di dilatazione tra 0° e 100° è, per i gas provati, 0,00375.

Per gli aeriformi che si sciolgono nell'acqua, egli si serve di due provette eguali, graduate, capovolte sul mercurio, in una delle quali c'è dell'aria che serve come sostanza di paragone e nell'altra c'è un egual volume del gas che si considera.

L'apparecchio sta tutto in una stufetta; scaldando questa si osserva che le dilatazioni nelle due provette sono eguali partendo da  $10^{\circ},86$  e giungendo a  $90^{\circ}$  per l'aria, l'anidride carbonica, l'acido cloridrico, l'anidride solforosa, l'ipozotite e l'ammoniaca. Infine studia il vapore di etere da  $60^{\circ}$  a  $100^{\circ}$  e trova che anch'esso, paragonato all'aria, si dilata come tutti gli altri gas.

Le sue conclusioni sono le seguenti:

1°) Tutti i gas, qualunque sia la loro densità e la quantità di acqua che tengono in dissoluzione, e tutti i vapori si dilatano egualmente se egualmente riscaldati.

2°) Pei gas permanenti, l'aumento di volume che ognuno di essi subisce, dalla temperatura del ghiaccio fondente a quella dell'acqua bollente, è eguale agli  $80/213,33$  del volume primitivo del termometro diviso in 80 parti o ai  $100/266,66$  dello stesso volume, per il termometro centigrado.

Il Gay-Lussac, osserviamo bene, rinvia ad altro lavoro la determinazione della legge della dilatazione dei gas e dei vapori, allo scopo di dedurre il coefficiente di dilatazione per un grado qualunque di temperatura....

Per quanto io ne abbia fatte accurate ricerche, non sono riuscito a trovare questo nuovo lavoro. Solo nel « *Traité de Physique expérimentale et mathématique* » del Biot, 1816, vol. I, è descritto il metodo che fu seguito molto accuratamente dal Gay-Lussac, metodo che rappresenta un progresso notevole sulle esperienze descritte nella nota citata.

Secondo quanto dice il Biot, nelle esperienze del Gay-Lussac venivano comunicati all'aeriforme, successivi incrementi di temperatura relativamente piccoli, ripetendo in fondo il procedimento voltiano, curando molto il disseccamento dei gas e giungendo qualitativamente alle stesse conseguenze. È curioso che, con tutti i miglioramenti introdotti, secondo quanto dice il Biot, il coefficiente di dilatazione trovato sia ancora quello della ricerca precedente (0,00375).

Quando fu effettuata questa ricerca? Secondo il Polvani, nel 1807. Si tratta quindi di un ritardo sul lavoro del Volta

di ben 14 anni che rende ancora più grave il fatto che non si voglia riconoscere la priorità del Volta.

Il fatto è che colle prime due ricerche, quella del Volta del 1793 e quella di Gay-Lussac del 1802 *il problema era risolto*. Il Volta ricercò e trovò la legge della dilatazione dell'aria; il Gay-Lussac dimostrò che come l'aria si comportano gli altri gas, e poichè le temperature per le quali vennero fatte le misure, non hanno alcuna relazione con le proprietà dei gas, sono cioè, rispetto a questi, due temperature qualunque, *se è uniforme la dilatazione dell'aria, è uniforme, e con lo stesso coefficiente, quella di tutti i gas*.

La seconda ricerca di Gay-Lussac conferma sperimentalmente che tutti i gas hanno lo stesso coefficiente di dilatazione, la qual cosa è conseguenza logica della prima ricerca, unita a quella di Volta.

Osserviamo ancora che il G.-L. stesso, a pag. 157 (loc. cit.) dice: « Le citoyen Charles avait remarqué depuis 15 ans la même propriété dans ces gas; mais n'ayant jamais publié ses résultats, c'est par le plus grand hazard que je les ai connus..... Le gas qu'il voulait soumettre à l'expérience était renfermé dans le réservoir du baromètre à la température 0°, et sous la pression de 28 pouces de mercure. En plongeant ce baromètre dans l'eau bouillante, le mercure s'élevait dans le tube, et l'excès de toute la colonne sur celle de 28 pouces indiquait le ressort qu'avait acquis le gas ». Si vede dunque che neanche le esperienze del Charles si riferiscono all'uniformità della dilatazione, ma solamente alla dilatazione totale.

### III. — CONCLUSIONI.

Da quanto precede, mi pare che a rigore si possa dedurre quanto segue:

1°) Il Volta ha dimostrato sperimentalmente la legge dell'uniforme dilatazione dell'aria e ne ha misurato il coefficiente.

2°) Il Volta ha dato delle prove indiziali che il vapor d'acqua, lontano dalla saturazione, si comporta come l'aria.

Per contro, passando al Gay-Lussac, vediamo che:

1°) Il Gay-Lussac non cerca, nel primo lavoro, la legge della dilatazione dell'aria, che riserva ad altre esperienze.

2°) Prova che la dilatazione globale da 0° a 100° è la stessa per tutti i gas.

3°) In un secondo tempo, parecchi anni dopo, prova che tutti i gas si dilatano uniformemente.

La conclusione è quindi evidente, e se c'è stata confusione, questa fu fatta piuttosto dai fisici, perchè il Gay-Lussac nel 1802 aveva esaminato un lato solo del problema, rinviando l'esame ulteriore ad altro tempo; mentre il Volta aveva già fatto questo esame nove anni prima.

Pure riconoscendo la grande importanza della seconda ricerca del Gay-Lussac, è chiaro che *la ricerca del Volta e quella contenuta nella prima nota del Gay-Lussac risolvono logicamente tutto il problema.*

Ne viene quindi che sulla dilatazione dei gas si dovrebbero enunciare le seguenti leggi:

1°) Legge di Volta: « Il coefficiente di dilatazione dell'aria è costante ».

2°) Legge di Gay-Lussac: « Tutti i gas hanno lo stesso coefficiente di dilatazione ».

Si potrebbe anche esporre l'insieme delle due leggi in altri modi, per esempio:

1°) Legge di Gay-Lussac: Tutti i gas per eguali riscaldamento si dilatano egualmente ».

2°) Legge di Volta: « Il coefficiente di dilatazione dei gas è costante ».

Veramente il Volta ha dato la dimostrazione per l'aria in modo rigoroso, e ne ha dato qualche prova per il vapore di acqua; la generalizzazione (inutile, come già ho detto, dal lato logico e da considerare più che altro come un'auto-revole conferma) è stata fatta dal Gay-Lussac colla sua seconda ricerca, ma questo fatto non giustificerebbe la soppressione del nome del Volta nell'enunciato delle leggi dei gas, per la stessa ragione che non si è cessato dal chia-

mare legge di Boyle e Mariotte la legge che questi fisici dimostrarono per l'aria, quando si vide che vale per tutti i gas.

#### IV. — LA LEGGE DI DALTON.

Più semplice mi pare la questione per ciò che riguarda la legge di Dalton.

Il Volta, negli « *Annali di Chimica* » del Brugnatelli, vol. XI, 1796, pag. 84, pubblicò il poscritto di una lettera ad Anton Maria Vassalli, del 27 ottobre 1795:

In questo egli dice: « Io ho continuato ad occuparmi intorno ai vapori elastici e sono stato condotto ad alcuni bei ritrovati... per es. che la quantità di vapore elastico è la stessa in uno spazio, sia esso vuoto d'aria, sia occupato da aria di qualsiasi densità, dipendendo tale quantità unicamente dal grado di calore ».

Ora dalle opere stampate del Volta non risulta quasi altro. Risulta invece da manoscritti del Volta che verranno prossimamente pubblicati nella grande Edizione Nazionale, a quanto mi assicura il prof. Massardi, che con tanto amore ne cura la pubblicazione, che tale affermazione è fondata su esperienze e su calcoli che hanno permesso al Volta di enunciare tanto detta legge, quanto le altre che sono citate nel brano pubblicato <sup>(1)</sup>.

Ma precisamente, per il fatto che di esse, solo qualche accenno fosse stato pubblicato al tempo di Dalton, a me pare non si possa più parlare di priorità vera e propria. Per quanto l'autorità di Volta fosse grande, non era evidentemente

<sup>(1)</sup> Dopo che era avvenuta questa pubblicazione nel N. C. (fasc. del giugno), ricevetti la bella Memoria del prof. Francesco Grassi, stampata dall'Istituto Lombardo, dove sono esaminate con molta cura le questioni che formano l'oggetto di questa nota, e viene mostrato che effettivamente dai manoscritti Voltiani risulta provato che il Volta era pervenuto alla legge di Dalton fin dal 1795, cosa della quale io non avevo alcun dubbio, come avevo già dichiarato. Pertanto rimangono inalterate le conclusioni.

possibile che si accettasse senz'altro come dimostrata una legge per il fatto che egli la enunciava solamente, in una lettera, anche se, per questa parte, pubblicata.

Non dubito che quando i manoscritti voltiani saranno pubblicati non si possa dire che la legge di Dalton sui miscugli era già stata trovata dal Volta, ma con altrettanta sicurezza ritengo che sia doveroso chiamarla legge di Dalton, ricordando che il Volta era pervenuto ad essa prima di lui.

---

Il Presidente MAJORANA propone che, in seguito alle conclusioni del Prof. Amerio, questo autorevole Congresso internazionale dei Fisici, riconosciuta la priorità del Volta nella scoperta della legge che il coefficiente di dilatazione dell'aria è costante, esprima il voto che, in prossimo avvenire, sia universalmente associato al nome di Gay-Lussac quello del Volta nel titolo delle leggi della dilatazione dei gas.

Il Congresso unanime approva.





## Discorso del Prof. H. A. Lorentz

Dans vos paroles si éloquentes et si cordiales, par lesquelles, Monsieur le Recteur Magnifique, vous nous avez souhaité ce matin la bienvenue, dans la ville de Volta, vous nous avez comparé à des fils qui viennent revoir leur maison paternelle, à des fils qui rentrent dans la maison où leur père a travaillé. Nous voilà réunis dans cette maison paternelle, dans cet « home » où Alessandro Volta étudia, travailla et fit ses découvertes, entourés de ses instruments et de ses souvenirs. C'est une salle historique et sacrée que je pourrais comparer seulement à la salle du Royal Institut à Londres, où l'on est entouré de tous les souvenirs et de tous les instruments de Faraday. C'est un grand honneur pour moi d'avoir l'occasion, à la fin de notre Congrès, d'être l'interprète des sentiments de reconnaissance de mes confrères et de vous dire quelle est l'impression qu'il m'a faite et quel est le souvenir qu'il m'a laissé. Pour tous ceux qui y ont assisté, cette réunion sera une des plus mémorables, soit par la raison pour laquelle elle a été convoquée, soit par l'esprit qui y a régné et par les circonstances dans lesquelles elle a eu lieu. Vous savez probablement que dans mon pays, dans ma ville de Haarlem, nous avons toujours la grande machine électrique construite par van Marum, qui fut l'ami de Volta.

Avant de venir ici j'ai relu encore une fois la correspondance de Volta et de van Marum, le physicien de Haar-

lem, qui avait construit la grande machine électrique. Dans ces voyages Volta avait visité van Marum et cela a donné lieu à une correspondance assez étendue, qu'on trouve dans la belle édition des œuvres de Volta, mais qui avait été publiée déjà en 1905 par Bosscha, le secrétaire de la Société hollandaise des Sciences. Elle contient quelques lettres qui jusque là étaient restées inconnues, et parmi celles-ci se trouve la célèbre lettre écrite ici même à Côme. Elle fut commencée le 30 Août 1792 et continuée le 11 Octobre de la même année. Dans cette lettre on trouve les phrases suivantes:

« Pour procéder d'une autre manière je plonge dans une jarre d'eau une lame d'étain et une d'argent séparée de l'autre et qui déborde le vase, et ayant appliqué à la langue deux spatules, ou cuillers d'argent, une sur son plat, l'autre contre sa pointe, je fais toucher la première à la lame d'étain et la seconde à la lame d'argent. Tant qu'un seul de ces contacts entre les métaux a lieu, nulle sensation; mais sitôt que tous les deux s'accomplissent la saveur acide se fait sentir à la pointe de la langue qu'une de ces cuillers presse. Or cela n'est pas sûrement l'effet immédiat des deux armures qui sont absolument impuissantes comme j'ai déjà expliqué, et comme on peut prouver qu'en effet elles ne produisent rien si on se contente de les faire simplement communiquer entre elles. L'impulsion au fluide électrique qui le détermine à circuler vient donc, dans l'expérience dont il s'agit, des autres lames, qui touchent l'eau: c'est à dire il coule de la lame d'étain dans l'eau, passe à la lame d'argent qui s'y trouve également plongée, de celle-ci dans la cuillier appuyée à la pointe de la langue, etc.

« J'ai fait souvent une expérience égale en appliquant la lame d'étain et la lame d'argent à un drap ou à un carton mouillés et le succès fut toujours le même, seulement la sensation était plus faible à mesure que ces corps se trouvaient moins imbibés d'eau, et nulle, s'ils n'étaient point mouillés mais seulement humides ».

Je me suis permis de lire ces phrases parce qu'elles con-

tiennent la première description d'un élément voltaïque et parce qu'elles sont bien propres à faire voir avec quelle clarté d'esprit Volta savait débrouiller les phénomènes compliqués qui se présentaient dans l'expérience depuis la première observation de Galvani. En effet si l'on songe qu'il s'était fait une image bien nette de ce phénomène, si l'on songe que dans l'espace d'une seule année Volta parvint à ces magnifiques résultats, si l'on met en rapport cette lettre avec les autres œuvres de Volta, on a toujours plus l'impression qu'il était bien un de ces grands maîtres de la science que nous devons toujours imiter et dont il faut que nous soyons dignes. En effet il nous a ouvert des voies nouvelles inattendues qui ont donné une richesse imprévue de beauté théorique et d'applications pratiques de la plus haute importance. Des hommes comme lui appartiennent au monde entier. Aussi lorsque vous nous avez appelés à ce Congrès en l'honneur de Volta, nous sommes venus de tous les pays pour nous associer à la célébration que vous aviez organisée et nous nous sommes réunis pendant cette semaine pensant toujours à Volta. Cette pensée a donné à cette réunion un attrait particulier que d'autres Congrès ne pourront guère offrir. Voilà l'esprit qui a régné dans notre réunion. Quant aux circonstances dans lesquelles elle a eu lieu, nous garderons un souvenir inoubliable des soins avec lesquels le Congrès avait été préparé, de son organisation parfaite, du dévouement et de la bienveillance de notre éminent Président, le Prof. Majorana, du zèle infatigable des secrétaires et de la cordialité avec laquelle nous avons été reçus dans la belle ville de Côme. Au nom de tous les Congressistes j'exprime pour tout cela notre sincère reconnaissance.

Je parlerai des impressions que le Congrès m'a laissées. La première est bien celle d'un grand développement rapide, vertigineux parfois, de la physique dans le siècle qui vient de s'écouler. Il est presque superflu d'en parler. Pensez seulement à ce que nous faisons maintenant avec les courants électriques, tant continus qu'alternatifs, et à la manière

dont nous les produisons avec les qualités et les intensités qui nous sont nécessaires, à notre connaissance des lois qui les régissent, à la possibilité de les soumettre aux calculs et de les utiliser dans des buts infiniment variés. Et pensez aussi aux grandes lois qui nous ont été révélées dans ce siècle : celle par exemple de la thermodynamique, et aux grandes théories que le siècle a vues naître, la théorie cinétique, la théorie moderne du champ magnétique ; en suite la théorie électromagnétique de la lumière et dans les temps plus récents la théorie de la relativité et celle des quanta, sur lesquelles, étant donné qu'elles sont les plus récentes, s'est concentrée surtout l'attention de la génération moderne des physiciens. La théorie de la relativité a profondément modifié les notions mêmes de dynamique, celles de la gravité, du mouvement et de l'énergie. La théorie des quanta peut-être a-t-elle donné lieu à des changements plus profonds encore. Dans le tableau que la nature nous donne, on voit que si l'on pénètre bien avant dans le monde des petites particules, des molécules (atomes et électrons), d'autres nouveaux problèmes surgissent. La théorie du fluide électrique de Volta a été remplacée par la théorie des électrons : j'espère bien que cette théorie pourra durer encore un siècle ; mais cependant on n'en est pas sûr. En tous cas, nous avons pour le moment la théorie des électrons et après la théorie de la relativité. À cette théorie nous n'avons pas touché exprès dans ces jours, mais on a traité beaucoup de questions où la théorie de la relativité doit intervenir. Par exemple, quand M. Aston nous a parlé des perfectionnements de son spectrographe et qu'il nous a précisé de quelle façon il a réussi à déterminer la masse des atomes, nous avons pensé que le petit écart des nombres existants, peut être expliqué par la théorie de la relativité, étant donné le rapport qui existe entre l'énergie et la masse. Quand nous avons parlé de l'électron, dans l'hypothèse de l'existence du « spinner-électron » nous avons vu qu'il fallait nous laisser guider par la théorie de la relativité. Je crois tout de même que cette théorie ne durera pas longtemps, parce que, comme dit Poincaré, « les théories physiques

peuvent être comparées aux vagues de la mer, qui apparaissent et disparaissent, mais laissent toujours des traces ».

Nous avons parlé aussi de la théorie des « quanta » : malheureusement nous nous sommes bornés à dédier à ce problème seulement la dernière de nos séances. Il me paraît cependant qu'il a été très étonnant pour M. Planck fondateur de cette théorie que d'avoir vu en cette occasion le développement que ses idées ont eu dans un espace de 25 ou 26 ans au plus. M. Planck doit avoir eu le sentiment d'avoir suscité des études d'une portée et d'une profondeur qui vont au delà de son attente.

Dans la séance d'hier M. Bohr avec la clarté et la simplicité merveilleuses qui lui sont tout à fait particulières a donné une explication ingénieuse de cette nouvelle mécanique des « quanta ». À regret nous n'avons pas eu le temps de nous engager dans une discussion approfondie, mais nous avons tout de même entendu et compris des choses sur lesquelles il nous sera possible de réfléchir à notre aise une fois rentrés chez nous.

Mais nous reviendrons plus tard sur la théorie des quanta.

Pour le moment nous nous bornerons à parcourir rapidement nos autres travaux. Nous avons parlé longtemps des effets de l'électricité (électricité de contact et électricité de frottement), ainsi que des forces électro-motrices, des effets de la différence de potentiel, du contact des métaux dans une solution électrolytique quand il y a différence de composition et de concentration. Tous ces problèmes ont été abordés seulement jusqu'à un certain point.

On s'est occupé aussi de la conductibilité de l'électricité et de la conductibilité de la chaleur dans les métaux, ayant égard à l'effet Peltier et à l'effet Thomson sous l'aspect galvanomagnétique et thermomagnétique. Nous avons rappelé la belle théorie de Drude, théorie désormais ultraclassique (en effet — il faut l'avouer — une théorie est d'abord moderne, après, dès qu'elle devient impuissante à expliquer les phénomènes, nous l'appelons classique et plus tard, quand elle est tout à fait démodée, elle devient ultra-

classique). Cependant la théorie de Drude a eu le grand succès de pouvoir expliquer pourquoi les métaux sont en même temps les meilleurs conducteurs pour l'électricité ainsi que pour la chaleur. Drude avait trouvé l'explication dans le rapport de deux conductibilités qui sont tout à fait égales pour tous les métaux. Quant à moi j'ai toujours considéré cela comme une des plus belles choses en physique. Et non seulement Drude est parvenu à cette démonstration, ma il a pu calculer et évaluer numériquement les coefficients de ces rapports. Et bien, tout ce qu'on a fait après Drude avait fait tomber cette explication; mais voilà que maintenant la théorie des « quanta » intervient heureusement à ce sujet telle une baguette magique. Les belles expériences de Wiedemann appliquées à ce phénomène sur la base de la mécanique des « quanta » nous ont reconduits à la théorie Drude. Au point de vue expérimental on a pu démontrer que ces rapports constants entre les deux conductibilités existent comme lois générales, à condition pourtant qu'on décompose la conductibilité thermique en deux parties dont une seulement doit être comparée à la conductibilité électrique; ou plutôt (car pour moi il y a toujours en cela un peu de mystère) on doit diviser en deux parties non pas la conductibilité mais la résistance. En d'autres mots, les corps auraient deux résistances de différente nature pour la chaleur et pour l'électricité. C'est tout ce que nous avons fait pour ce qui concerne les métaux.

Nous avons parlé aussi du courant électrique le plus simple, le courant thermo-ionique, celui qui peut avoir lieu dans l'espace d'un seul électron. C'est en effet le plus simple des courants. Et cette théorie nous a portés à d'autres développements importants. Nos études ne se sont pas limitées aux électrons des métaux conducteurs, mais aussi à ceux qu'on trouve dans les diélectriques, et à ce sujet on a parlé du moment électrique qui peut être excité par les molécules diélectriques. On a fait voir comment le phénomène peut facilement être compris si l'on pense à deux choses: le moment électrique qui est dû à la polarisation et le moment qui

existe déjà mais qui peut tourner avec les molécules. Et cette idée nous a permis de comprendre utilement le phénomène. On a parlé aussi des expériences qui ont conduit à penser que peut-être il y aurait des particules encore plus simples, c'est à dire des particules à charge encore plus petite. Cette question a été très agitée dans les dernières années et sur elle en effet on n'est pas encore tombé d'accord. Mais je vous dirai que si nous continuons nos recherches dans le seul but de trouver l'explication des phénomènes nous pourrions être absolument sûrs que nous nous mettrons d'accord tôt ou tard.

Naturellement il aurait été impossible de tenir un Congrès des physiciens où l'on ne parlât pas de la lumière et des spectres. En parlant de la mécanique des « quanta » nous nous sommes servis souvent de la théorie, pas encore classique, de Bohr; nous avons parlé de plusieurs questions qui rentrent dans cette catégorie: par exemple des spectres compliqués, de la façon de laquelle on peut simplifier ces règles bien connues et qui sont dues spécialement à M. Hund et qui méritent d'être un peu simplifiées pour ceux qui comme moi ne s'occupent pas tous les jours de ce problème. Ainsi pourrait-on simplifier le tableau des valeurs. Nous avons parlé aussi des radiations, des rayons ultra-violets, et des rayons d'une longueur d'onde très petite, les rayons cosmiques qui viennent du dehors de l'atmosphère terrestre et qui peuvent pénétrer pour une quarantaine de mètres au-dessous de la surface de l'eau: nous avons eu une idée de la longueur d'onde de ces rayons qui est d'une petitesse extrême. Ces rayons mystérieux qui se croisent en toutes directions et qu'on pourrait bien appeler des corpuscules ultra-mondains, pourraient servir à expliquer la gravitation. Nous avons entendu parler à ce propos par l'éminent notre Président M. Majorana de l'absorption de la gravitation: problème très captivant mais extrêmement difficile pour ceux qui n'en sont pas expérimentateurs. Nous nous rendons compte tout de même des soins nécessaires pour parvenir aux résultats positifs obtenus par M. Majorana.



M. Majorana nous a présenté ses expériences avec toute la prudence possible et avec une modestie digne de sa prudence. Il nous a fait voir encore comment on peut utiliser les rayons ultra-violetes pour avoir une téléphonie spéciale. Nous avons entendu dans notre hôtel, dans la chambre même de M. Majorana, les sons produits de l'autre côté du lac de Côme, c'est à dire à une certaine distance.

Il reste toujours un problème: ces rayons ultra-violetes de M. Majorana et tous les autres rayons dont nous avons parlé sont-ils des ondes ou des « quanta »? Faut-il revenir à la théorie corpusculaire de la lumière? Pour moi, je l'avoue, il y a toujours un peu de mystère. Cela nous rappelle la théorie balistique de la lumière. Peut-on admettre que la lumière émise par une source en mouvement ait non seulement sa vitesse ordinaire, mais aussi la vitesse de la source? Voilà la théorie balistique de la lumière; et à ce sujet nous avons entendu une communication très intéressante. On ne peut pas se dissimuler que cette théorie balistique de la lumière peut d'un côté nous mettre d'accord avec la théorie de la relativité de Einstein, mais d'un autre côté elle nous présente de sérieuses difficultés. Emprasons-nous de dire que la théorie de Einstein n'a jamais été un Evangile et que nous devons continuer nos recherches pour parvenir à la vérité réelle.

Rappelons aussi les belles expériences qui nous ont été montrées où l'on voit les vibrations électriques qui donnent lieu aux ondes électromagnétiques se produisant par exemple dans un liquide, et ce que l'on nous a appris à cet égard: c'est-à-dire que la pression de la lumière en ce cas peut donner lieu à un petit monticule qui se lève au-dessous de la surface du liquide: c'est là un phénomène d'un extrême intérêt, qui pourrait donner lieu à des calculs théoriques d'une haute importance. M. Bragg nous a montré les méthodes qu'il a suivies pour trouver la constitution des cristaux: le principe était connu, et M. Bragg nous a fait voir que le problème abordé selon ses méthodes devenait d'une facilité merveilleuse. On a parlé aussi du phénomène Zeeman et on a

vu des décompositions très intéressantes: ce phénomène se rattache à la recherche du noyau d'électron et pourrait nous conduire à connaître la structure de l'électron même, c'est à dire du moment magnétique qui détermine la formation de ce noyau, dont les deux éléments seraient le proton et l'électron. M. Rutherford aussi a beaucoup travaillé pour parvenir à connaître ce noyau et nous a présenté sa théorie qui fait comprendre un peu comment les particules  $\beta$  et les particules  $\alpha$  peuvent exiler de ce noyau, avec la vitesse qu'elles ont en réalité. Ces principes, MM. les Congressistes, nous feront sûrement assister plus tard à des développements dont nous pourrions être fiers et orgueilleux.

Et pour revenir à la théorie des quanta rappelons qu'on a parlé des paquets d'ondes en mouvement. Il est évident qu'en tout cela il y a encore beaucoup d'énigmes. N'arrive-t-on pas jusqu'à formuler l'hypothèse de paquets non pas d'ondes mais de probabilités?

Il est vrai toutefois que le déterminisme absolu, admis autrefois par les physiciens, n'existe absolument pas. La physique n'est jamais terminée. Rappelons les études de Cauchy et de Fresnel, rappelons les théories des vibrations des corps élastiques de l'éther, des forces moléculaires qu'on croyait absolument définitives. Eh bien, plus tard nous avons connu beaucoup d'autres théories contredisantes les premières: combien de méthodes et de systèmes qui nous paraissaient incroulables ont dû céder à la réalité des dernières découvertes! Cela nous porte à réfléchir sur les paroles de Newton quand il se comparait aux petits enfants jouant sur les sables de la plage. Quant à moi, disait-il, je me vois comme un de ces enfants qui a eu le bonheur de trouver quelques écailles ou quelques cailloux un peu plus beaux que ceux de ses camarades: il en est fier, il croirait avoir tout trouvé. Mais la grande mer est là, pleine de richesses et de secrets. Il en est même pour moi. La grande vérité est devant nous, pleine de secrets et de découvertes.

Nous devons chercher à approfondir toujours plus nos expériences, et tâcher de nous rapprocher toujours plus de

la vérité, car, je le répète, la physique n'est jamais terminée. Il y a toujours du nouveau, toujours de l'inéroyable, à démontrer et à développer.

Malheureusement je ne peut parler que de nos travaux publics: je n'entre pas dans tout ce qu'on a fait dans nos conversations privées et qui cependant a été d'une si grande importance.

Nous partirons d'ici enrichis d'idées, et avec tant de nouveaux problèmes à nous poser. Soyons sûrs, tout de même que ce Congrès a été d'une extrême utilité. Je suis sûr que tous mes confrères partiront d'ici avec la même impression que moi: tout ce que nous avons fait, tout les progrès que nous avons atteints sont dus à la collaboration de toutes les nations. Toutes les nations ont donné leur utile apport. Naturellement, pas en partie égale, parce qu'il serait absurde de penser qu'un petit pays puisse donner ce qu'ont donné les grandes nations. Mais la collaboration générale a été absolument nécessaire pour le travail d'ensemble, sans lequel nul progrès n'existe: chaque pays a apporté à ce Congrès son caractère, sa mentalité, sa façon de considérer les choses. La physique est universelle, mais la méthode de la cultiver n'est pas identique. Ce travail d'ensemble, je le répète encore une fois, est absolument indispensable pour la beauté et la fécondité de nos résultats. Un orchestre ne peut donner des effets captivants d'harmonie que s'il est composé d'instruments de différente nature; ainsi pour rendre nos travaux vraiment féconds et productifs il fallait le concours de tous les différents points de vue d'envisager les problèmes de la physique. Dans ce sens nous pouvons penser à la physique italienne, et il m'est agréable de clore mon petit discours en exprimant à M. Majorana tous nos remerciements et tous nos souhaits pour le développement de la physique italienne qui fut dans le passé, qui est aujourd'hui et qui le sera toujours, nous l'espérons, une si grande partie du progrès de la science.

## Proposition pour des Congrès futurs

### Clôture des Travaux

Le Président M. Majorana donne lecture de la proposition suivante, soumise au vote du Congrès par le congressistes soussignés <sup>(1)</sup>:

« Der ausserordentliche Erfolg dieser internationalen Physikertagung zu Ehren von Alessandro Volta hat sich in nicht geringerem Masse wie der bekannte Kongress der zu Paris im Jahre 1900 abgehalten wurde, als der dankenswerte

---

(1) Le succès extraordinaire du Congrès international des physiciens en l'honneur d'Alexandre Volta, semble avoir une importance aussi marquante que celle du célèbre Congrès de Paris de 1900. C'est bien là la promesse et le commencement d'une entente personnelle et d'une prise de contact entre les physiciens de tous les pays. Ce succès a rendu évidents d'une manière frappante, le désir et l'espoir que cette organisation ne restera pas un phénomène isolé. Il sera certainement permis aux participants au Congrès de pouvoir prendre part à l'avenir à d'autres Congrès des physiciens à des intervalles réguliers.

Ce Congrès a montré clairement la portée que peut avoir une si large réunion des physiciens du monde entier. Le contact entre la jeune génération et l'ancienne a fait naître dans les participants les plus âgés le sens de leur responsabilité envers les physiciens, qui doivent recueillir l'héritage de la tradition, qu'ils ont reçue et qu'ils désirent transmettre à la postérité. Les soussignés expriment, par conséquent, un vœu: le Conseil de Présidence, élu au Congrès, au lieu de se dissoudre, devrait rester en fonctions et se charger d'organiser un autre Congrès international soit directement, soit par des délégués capables. Les mêmes soussignés expriment aussi le vœu que le Conseil de Présidence puisse nouer des relations suivies avec tous ceux qui poursuivent le même but.

Anfang eines überaus wünschenswerten persönlichen wissenschaftlichen Verkehrs zwischen den Physikern aller Länder erwiesen, und lässt in hohem Masse den Wunsch und die Hoffnung unabweislich hervortreten, dass diese Einrichtung nicht ein vereinzeltes Ereignis bleiben möge, sondern dass es den Kongressteilnehmern gegönnt sein möge an weiteren internationalen Physikertagungen in Zukunft in regelmässigen Abständen teilzunehmen.

« Dieser Kongress hat deutlich gezeigt, wie wertvoll der Verkehr zwischen den Physikern aller Länder und zwischen der älteren und jüngeren Generation ist und hat bei den Teilnehmern der mittleren Alterstufe das Gefühl der Verantwortung hervorgerufen, welche sie gegenüber der nachkommenden Physikerschaft trägt. Sie ist gewillt die Tradition zu erhalten und weiter zu geben, die für sie selbst so wertvoll ist und die sie stets dankbar empfangen hat. Die Gefertigten stellen daher den Antrag, das geehrte gewählte Präsidium des Kongresses <sup>(1)</sup> möge sich am heutigen Tage nicht auflösen, sondern vielmehr wirksam bleiben und in der geeignet erscheinenden Weise entweder direkt oder in dem es diese Aufgabe einer anderen Organisation überträgt, die Abhaltung eines folgenden internationalen Kongresses befördern und insbesondere sich zu diesem Zwecke mit anderen, die das gleiche Ziel verfolgen in Verbindung setzen.

*gezeichnet:* A. H. COMPTON, P. DEBYE,  
F. EHRENFEST, W. L. BRAGG, F. PASCHEN,  
P. LASAREFF, M. BORN, O. STERN,  
F. FRENKEL, W. GERLACH, M. N. SAHA,  
W. HEISENBERG ».

Cette proposition est adoptée.

(<sup>1</sup>) La liste des membres du Conseil de Présidence, élu au Congrès, que l'on a donnée à la page IX de l'Introduction au tome premier de ces Actes, doit être ainsi rectifiée:

Président: M. le Professeur Q. MAJORANA; Vice-Présidents: MM. les Professeurs H. A. LORENTZ, E. RUTHERFORD, M. PLANCK, R. A. MILLIKAN, A. COTTON et G. C. VALLAURI.

Le Président M. Majorana se félicite du vote, qui vient d'être émis, et souhaite de revoir tous les éminents savants, qui ont pris part à ce Congrès et d'autres encore dans un prochain Congrès international des physiciens.

Il remercie vivement M. Lorentz, au nom aussi du Comité d'organisation, pour les aimables paroles, qu'il vient d'adresser aux organisateurs. Il le remercie aussi pour son brillant exposé des résultats obtenus par ce Congrès et pour la mise au point des problèmes intéressants, qui sont encore offerts aux études des physiciens. Enfin il considère accompli le programme scientifique du Congrès et en se félicitant avec tous ses membres de leur collaboration précieuse pour la réussite de l'œuvre poursuivie, il déclare clos les travaux du Congrès international des physiciens en l'honneur d'Alessandro Volta.



**CAPITOLO VIII**

**COMMEMORAZIONE UFFICIALE  
DI ALESSANDRO VOLTA IN CAMPIDOGGIO  
E CHIUSURA DEL CONGRESSO**

**ROMA, 19 SETTEMBRE 1927**

*Presidenza: MAJORANA*





## Discorso di G. Marconi

Nello storico Campidoglio, dove nei secoli tante celebrazioni avvennero di vittorie nelle armi e di trionfi nelle arti e nelle lettere, nessuna commemorazione nel campo della scienza è mai avvenuta più grande e più degna di quella che oggi si compie.

In questo tempio della civiltà il nostro pensiero si eleva, la nostra fronte si inchina, alla memoria di Alessandro Volta, di questo Grande che nella storia apparirà sempre fra coloro che debbono definirsi « forze della natura ».

Oggi Volta rivive qui fra noi; gli uomini veramente grandi come Volta assumono nella storia, anche dopo la loro scomparsa, una personalità quasi fisica che non muore mai. È una immortalità naturale che acquista chi ha beneficiato l'umanità.

Per la degna celebrazione di Volta io vorrei avere la parola alata di un poeta, perchè la vita e l'opera di Volta ispirano non solo un'ammirazione infinita ma anche una grande poesia.

Quale argomento infatti più suggestivo e più grandioso di quello rappresentato dalle successive trasformazioni ed applicazioni della corrente elettrica creata dal Grande Comasco?

Quale argomento più grandioso rappresentato dalle molteplici applicazioni dell'elettricità che oggi servono al trasporto delle genti, al trasporto dell'energia, alla trasmis-

sione del pensiero, della parola, della musica, delle immagini; alla produzione della luce, del calore; alle trasformazioni chimiche, alla cura degli ammalati ed al rigoglio dei campi?

Le successive applicazioni dell'elettrotecnica sviluppata dopo l'invenzione di Volta hanno innalzato l'uomo, hanno reso le manifestazioni dell'opera da lui iniziata pari quasi a quelle meravigliose della natura. E perciò, bene a ragione, Volta è stato chiamato « Emulo della Natura ».

Ricordando gli episodi più salienti della sua vita, vorrei riportarlo per un istante qui, vivente, fra noi, perchè la sua figura rimanesse sempre incisa nella nostra memoria e perchè il suo spirito gioisse di questo grande reverente omaggio che a Roma, nella capitale della sua Patria, alla presenza di grandi fisici del Mondo, e del Governo d'Italia, viene oggi a Lui reso.

Nella sua città natia di Como, si sono ora recati in pellegrinaggio Illustri Fisici provenienti da tante parti del Mondo.

Alcuni di essi hanno attraversato l'Oceano per venire ad onorare la memoria del nostro Grande Inventore nella sua Patria.

Questo è un atto di magnifica riconoscenza umana, degno della grandezza di animo dei personaggi qui intervenuti da lontani paesi. Ed io, a nome dei Fisici e degli Elettrotecnici Italiani, esprimo loro la nostra più profonda riconoscenza.

Voi avete visto la modesta casa di Como dove nacque Alessandro Volta il 18 febbraio 1745. Voi avete visto il panorama paradisiaco nella cui contemplazione Volta trovò quella serenità di spirito necessaria al genio umano per carpire segreti alla Natura. In quella calma sublime Volta trascorse gran parte della sua giovinezza.

Parlerò brevemente della vita di Volta, prima di tentare di fare la sintesi della meravigliosa opera sua.

Volta crebbe sano e forte. Svelò presto il suo vivace carattere e si dimostrò dapprima un po' distratto negli studi, solo ansioso di contemplare in silenzio le bellezze della natura, e soprattutto le cascate d'acqua, quasi presentisse

che nella forza idraulica le sue ricerche avrebbero trovato il maggiore ausilio per i futuri sviluppi delle loro grandi applicazioni.

Si racconta che un giorno a Monteverde poco mancò che Volta affogasse in una fonte ove era caduto distratto dalle sue osservazioni e dalle sue indagini.

All'età di 23 anni egli dimostrò subito una profonda concezione dei fenomeni elettrici della natura; che riferì alle leggi di Newton. Egli aveva allora assunto il suo completo sviluppo fisico, era alto di persona, aveva un aspetto distratto, un portamento senza pretese, quel portamento un po' dinoccolato di molti dei nostri forti Lombardi.

Egli si dedicò allora all'insegnamento, come Soprintendente delle Scuole di Como. I suoi primi studi sui fenomeni elettrici lo indussero a scrivere importanti memorie che egli comunicò ai più noti fisici di Londra e di Parigi.

Molti anni prima dell'invenzione della Pila, Volta era già noto all'estero: a 31 anni egli fu eletto Socio Onorario della Società di Fisica di Zurigo, ed a 32 anni fu nominato Professore di Fisica all'Università di Pavia.

È caratteristico in Volta, come in altri grandi Italiani, l'amore al movimento, il desiderio di portare anche in lontani paesi il beneficio della loro genialità. È caratteristico in Volta l'istintivo desiderio di conoscere personalmente gli uomini più illustri del tempo, nella scienza, nella filosofia, nella letteratura.

Così, malgrado i disagi e la lentezza dei viaggi a quell'epoca, Volta, all'età di 32 anni, si recò in Svizzera ed in Germania. A Ginevra s'incontrò con De Saussure e fu pure ricevuto da Voltaire che gli parlò a lungo in Italiano.

Dopo essere stato a Firenze, intraprese a 36 anni un nuovo lungo viaggio in Svizzera, in Germania, nel Belgio, nell'Olanda, in Francia e nell'Inghilterra durante il quale conobbe Franklin, James Watt, Priestley, Laplace, Lavoisier, Lagrange e molti altri illustri fisici e scienziati.

A Parigi ebbe subito un grande successo, non solo come scienziato ed inventore, ma anche come uomo affascinante

di una conversazione affabile, interessante e gioviale. Strinse cordiali relazioni con i maggiori scienziati francesi del tempo ed entrò in grazia delle più brillanti dame di Parigi, quali Madame de Nanteuil, figlia di Lenoir, Generale di Parigi, e della celeberrima Baronessa Anna Luigia De Stael.

Nel maggio del 1782 Volta attraversò per la prima volta la Manica per recarsi in Inghilterra, ed a Londra tenne una Conferenza alla Società Reale sull' Elettroforo che egli disse preferiva chiamare « un condensatore di elettricità ».

Dopo aver percorso l' Inghilterra in lungo ed in largo, si recò a Vienna dove, nell'estate 1784 fu ricevuto cordialmente dall' Imperatore Giuseppe I che volle facilitargli anche il viaggio a Berlino.

Rientrato dall'estero, Volta riprese nel 1785 l' insegnamento all' Università di Pavia. Ma la vita sedentaria non era adatta per lui; le sue scoperte, i suoi studi lo rendevano irrequieto e così, dopo due anni, egli ritornò in Svizzera scalando a piedi il Sempione. Dopo aver viaggiato per un anno ritornò all' Università di Pavia ed iniziò la sua corrispondenza con Galvani, del quale rettificò la teoria sulla elettricità animale.

All'età di 49 anni egli si sposò e riprese per qualche tempo la tranquilla vita di Professore all' Università di Pavia.

Il 15 maggio 1796 egli si incontrò per la prima volta con Napoleone a Milano dal quale, nel 1800, dopo l' invenzione della Pila Elettrica, fu invitato a Parigi.

Le cordialissime relazioni che corsero fra Volta e Napoleone meritano uno speciale rilievo.

Napoleone, con la sua geniale prontezza, intuì subito tutta la grande importanza dell' invenzione di Volta: egli anzi fu talmente affascinato da Volta da presagire il grande avvenire dell'elettricità fino al punto di non prendere nella dovuta considerazione la prima macchina a vapore di Watt.

Napoleone, che ambiva ad imporre al Mondo la sua volontà col dominio della forza fisica, si sentiva affascinato da Volta che disponeva di una nuova forza misteriosa.

Napoleone, abituato alle distruzioni della guerra, vedeva in Volta l'esponente di una forza ricostruttrice.

Egli volle assistere personalmente alle varie conferenze e dimostrazioni date da Volta all'Istituto Nazionale di Parigi.

Napoleone onorò in molti modi il nostro Scienziato assegnandogli medaglie d'oro, cospicui premi, e conferendogli infine la nomina a Senatore ed il titolo di Conte.

All'età di 60 anni Volta fu nuovamente a Pavia Professore dell'Università e ricevette la visita di Napoleone al quale espresse il desiderio di ritirarsi dall'insegnamento: ma Napoleone gli rispose: « Un bravo soldato deve morire sul campo ».

Con l'entrata degli Austriaci a Milano nel 1814, Volta ebbe un breve periodo di amarezze, ma poi gli stessi Austriaci ne riconobbero i grandi meriti, e poichè Volta era non solo scienziato ma anche scrittore e filosofo, fu nominato dal Governo Austriaco Direttore dell'Istituto Filosofico dell'Università di Pavia.

All'età di 74 anni Volta si ritirò a vita privata, riprendendo la contemplazione, come nella sua prima giovinezza, del Lago di Como, sino al giorno in cui il suo spirito elevato abbandonò le sue spoglie mortali.

Ecco il riassunto della vita di Volta: vita di studio, di indagine, di azione e di ricerca del vero.

Ed ora, senza ripetere testualmente quanto è stato degnamente detto a Como sull'opera scientifica di Volta da illustri colleghi d'Italia e di altre grandi Nazioni, tenterò di fare una breve sintesi delle sue più importanti invenzioni e del suo meraviglioso lavoro.

A far comprendere tutta l'importanza dell'opera di Volta è necessario riassumere brevemente quanto era stato fatto durante il lungo periodo di molti secoli nel campo dell'elettricità prima di lui.

Ho usato la parola brevemente, perchè, in realtà, non vi è molto da ricordare.

Durante circa 24 secoli dalla conoscenza rudimentale

dei primi fenomeni elettrici, il campo dell'elettrotecnica rimase quasi ermeticamente chiuso, con tutti i suoi benefici, all'umanità.

Talete, 600 anni avanti Cristo, notò e descrisse la proprietà dell'ambra strofinata, e solo 20 secoli dopo il Dottor Gilbert di Colchester studiò quei fenomeni ed ampliò le cognizioni con ricerche sistematiche e con molte osservazioni che fece non solo sulle proprietà dell'ambra ma di numerose altre sostanze come lo zolfo, la ceralacca, il vetro, il salgemma; e per la prima volta adoprò il termine di « forza elettrica ».

Successivamente il Guericke ideò la prima macchina elettrostatica: il Grande Newton, per quanto non si occupasse di esperienze elettriche, poté dimostrare che le forze elettriche si manifestavano non solo nell'aria ma anche attraverso il vetro ed altri corpi: il Gray scoprì la conduzione elettrica: il Du Fay dimostrò l'esistenza dei due stati elettrici opposti: il Van Kleist e Von Musschenbruck quasi contemporaneamente inventarono la cosiddetta bottiglia di Leyda, ed, infine, Beniamino Franklin eseguì nel 1752 le memorabili esperienze che provarono l'identità del lampo della folgore e dell'elettricità e che lo condussero all'invenzione del parafulmine.

Tale era lo stato, nelle linee generali, delle cognizioni umane sull'elettricità, quando nel 1763 Volta iniziò i suoi studi sui fenomeni elettrici.

Una mente grande come la sua doveva necessariamente subire il fascino potente di fenomeni così svariati ed in tanta misura sempre inesplicabili.

Lo studio coordinato di questi fenomeni da parte di Volta lo indusse ad iniziare quella nuova era di scienza e di civiltà, che è stata creata dalla corrente elettrica.

L'attività scientifica di Volta può dividersi in 5 periodi.

Il Primo Periodo comprende la scoperta del metano che lo condusse poi all'invenzione della sua pistola e dell'eudiometro. Durante tale periodo egli pubblicò le sue due prime memorie sulla forza elettrica e sui coibenti nelle quali

si trovano le prime radici di successive teorie e di future scoperte.

Il Secondo Periodo comprende l'esatta concezione del condensatore e l'invenzione dell'elettroforo che diede alla fisica il progenitore delle macchine elettrostatiche a moltiplicazione di cariche per induzione. Di questo Secondo Periodo è anche la famosa lettera in cui Volta annunzia l'invenzione della pistola elettrica e parla della possibilità di farla sparare a Milano mediante una linea unifilare tra Como e Milano, con la scarica di una bottiglia di Leyda a Como, e ritorno della corrente a mezzo del Naviglio e del Lago di Como. Osservando il disegno originale di Volta s'intravede quasi in esso la prima idea della linea telegrafica o di trasporto di energia a distanza. Questo Secondo Periodo è pure notevole, oltre che per gli studi elettrometrologici, anche per la precisazione dei concetti di capacità, di tensione e di quantità di elettricità. Durante questo periodo Volta definì per la prima volta il concetto di potenziale elettrico, onde ben a ragione si è dato il termine di « Volt » all'unità di forza elettromotrice.

Il Terzo Periodo comprende il tempo intercorso fra gli studi sul condensatore e le prime esperienze Galvaniche (1792). In questo periodo il Volta sviluppò specialmente la metrologia elettrica che diede il massimo impulso alla elettrometria. Egli, nel 1782, per primo tarò in gradi equivalenti un quadrante-elettrometro di Henley e per primo usò esattamente questo apparecchio per la misura del potenziale trasformandolo in un vero elettrometro. Nello stesso periodo egli segnò una tappa nel perfezionamento degli strumenti elettrici inventando l'elettroscopio-condensatore che moltiplicò enormemente la sensibilità di uno qualunque degli elettroscopi già noti. Il contributo che Volta diede in quel tempo alla metrologia elettrica fu notevolissimo: egli scoprì anche la conduttività delle fiamme e la produzione di elettricità per evaporazione. In questo periodo, si può dire che il Volta gettò le fondamenta della moderna elettrostatica.

Il Quarto Periodo comprende il tempo dedicato da Volta



alla famosa polemica galvanica e si chiude con la grande invenzione della Pila (1799-1800). In questo periodo il Volta, dopo aver enunciato le sue teorie del contatto e la sua legge delle tensioni, dopo otto anni di rigorose ricerche, giunse alla invenzione della classica pila a colonna e di quella a corona di tazze. Dell'invenzione della Pila, Volta diede comunicazione alla Società Reale di Londra con lettera in data 20 marzo 1800 indirizzata all'allora Presidente Sir Joseph Banks. Da questa invenzione data la produzione della corrente elettrica continua. Le moderne teorie elettroniche sembrano confermare pienamente le teorie espresse dal Volta. I moderni sistemi di misura, come ha dimostrato di recente il Prof. Corbino, ci dicono che l'opera di Volta sulla teoria del contatto appare illuminata da una intuizione geniale e divinatrice.

Il Quinto Periodo comprende le ultime grandi manifestazioni della inesauribile attività di Volta nel divulgare, nell'approfondire la teoria della Pila, nel variarne la forma, nel ripetere le prime applicazioni dell'elettrolisi e dell'incandescenza dei metalli già eseguite da Nicholson e Carlisle e da Humphrey Davy. Egli scrisse infine la sua ultima poderosa memoria sulla identità del fluido elettrico e del cosiddetto «galvanismo», memoria che chiuse degnamente il cielo incominciato col «De vi attractiva» e che per lungo tempo fu attribuita erroneamente al suo successore il Confiacchi (1777-1844), come è stato documentato dalle ricerche storiche e scientifiche dell'Eminente Sacerdote Achille Ratti, ora S. S. Pio XI.

Da questo quadro riassuntivo risulta che l'opera di Volta sarebbe stata già grandiosa, di per sè stessa, anche senza l'invenzione della Pila. Ma con l'invenzione della Pila, che egli chiamò «apparato elettro-motore», e con l'attuazione del primo circuito elettrico a corrente continua Volta ha assunto il diritto alla gloriosa paternità dell'elettrodinamica.

La corrente elettrica aprì un'era nuova al progresso scientifico ed industriale dei popoli, portando una nuova e

poderosa forza della Natura al servizio dell'umanità. Si può ancora dire che nessuna scoperta scientifica ha avuta così vasta influenza sulla vita *stessa* dei popoli.

La interruzione e la variazione della corrente continua rivelarono in seguito quei meravigliosi fenomeni che condussero Ampère, il grande Faraday, Maxwell e Hertz a quelle scoperte e quelle magistrali teorie che ci hanno dato l'induzione elettro-magnetica, la corrente alternata, le oscillazioni elettriche e le onde elettriche.

Ed oggi l'applicazione delle oscillazioni e delle onde elettriche ci ha riportato allo studio dell'elettricità libera negli spazi, dove la mente nuovamente si sperde obbligandoci a riconoscere le nostre limitate cognizioni di fronte ai grandi misteri della Natura, obbligandoci a confessare che ancora oggi noi non sappiamo che cosa veramente sia l'elettricità.

A questo proposito mi piace qui ricordare la geniale risposta data dal nostro grande Fisico ed Elettrotecnico Galileo Ferraris ad una fanciulla che gli aveva chiesto la definizione dell'elettricità.

« A te, o fanciulla colta e gentile, che amabilmente mi domandi che cosa sia l'elettricità, posso rispondere: Essa non è soltanto l'agente pauroso che rompendo talora la compagine dell'atmosfera ti sgomenta col fragore della folgore; ma eziandio l'agente vivificatore che tramanda dal sole alla terra, con la luce ed il calore, la magia dei colori e l'álito della vita, quello che partecipa al tuo cuore il palpito del mondo esterno, quello che sa trasmettere all'anima tua l'incanto di uno sguardo e di un sorriso ».

Con questa poetica definizione dell'elettricità, che, per quanto sia una forza tuttora inesplicabile, il Genio di Volta seppe guidare e controllare a beneficio dell'umanità, il mio pensiero si arresta al mesto ricordo che in questo anno ricorre il Centenario della sua morte.

Il 5 marzo 1827 lo spirito di Volta si staccava dal suo corpo che era stato forte e tenace. Lo spirito di Volta si elevava cristianamente a Dio nella cui fede visse e morì credente.

Alla continuazione del lavoro di Volta si sono dedicati scienziati di tutto il Mondo, di cui qui abbiamo una rappresentanza vivente, tutti intenti ad aggiungere nuove opere e nuove meraviglie al sempre crescente trionfo della Scienza, e per le nuove rivelazioni dei segreti della Natura.

Il fervore e l'entusiasmo che oggi animano il Popolo Italiano, conscio della sua grandezza e del suo destino, sono arra della nostra fede di essere degni connazionali di quel Grande.

---

Dopo il discorso del Sen. Guglielmo Marconi, S. E. l'onorevole A. Martelli in nome di S. M. il Re chiude il Congresso.

## **INDICE DEL SECONDO VOLUME**



## Capitolo IV: ELETTROLOGIA.

|                                                                 |        |
|-----------------------------------------------------------------|--------|
| Sur la rotation d'un électron qui circule autour d'un noyau -   |        |
| H. A. LORENTZ . . . . .                                         | pag. 3 |
| Über die Potentialdifferenz verdünnter Lösungen - M. PLANCK     | » 33   |
| L'effetto Volta e la teoria elettronica della pila - O. M. COR- |        |
| BINO . . . . .                                                  | » 39   |
| Nouveaux développements de la théorie électronique des mé-      |        |
| taux - J. FRENKEL . . . . .                                     | » 65   |
| Elektrizitäts-und Wärmeleitung von Metallen in tiefer Tem-      |        |
| peratur - E. GRÜNEISEN . . . . .                                | » 105  |
| Contributo allo studio del magnetismo indotto del nichel -      |        |
| M. CANTONE . . . . .                                            | » 121  |
| Zur Physik submikroskopischer Materie - F. EHRENFHART .         | » 129  |
| Volta's theory of the Volta effect: a modern interpretation -   |        |
| E. H. HALL . . . . .                                            | » 149  |
| Effetto triboelettrico ed effetto Volta - E. PERUCCA . . .      | » 159  |
| La théorie photoélectrique de la vision - P. LASAREFF . .       | » 195  |
| Nuove ricerche di fotoelettricità - L. AMADUZZI . . . . .       | » 207  |
| Electrical Properties of Single Metal Crystals - P. W. BRIDG-   |        |
| MAN . . . . .                                                   | » 239  |

## Capitolo V: OTTICA-FISICA.

|                                                                   |          |
|-------------------------------------------------------------------|----------|
| New Results on Cosmic Rays - R. A. MILLIKAN . . . . .             | pag. 251 |
| Sur la propagation balistique de la lumière. Nouvelle théorie     |          |
| des étoiles variables - M. LA ROSA . . . . .                      | » 271    |
| L'elettrodinamica di Ritz e la teoria balistica delle radiazioni. |          |
| Osservazioni critiche - G. GIORGI . . . . .                       | » 283    |
| The Spectrum of the Auroral Light - J. C. McLENNAN . .            | » 305    |
| The band spectrum of hydrogen - O. W. RICHARDSON . . .            | » 331    |
| Spektroskopische Lichtquellen - F. PASCHEN . . . . .              | » 337    |

|                                                                                 |          |
|---------------------------------------------------------------------------------|----------|
| The character of the General Radiation - W. DUANE . . .                         | pag. 347 |
| On the explanation of Complicated Spectra of Elements -<br>M. N. SAHA . . . . . | " 361    |
| Atomes lumineux dans un champ magnétique - P. ZEEMAN . . .                      | " 409    |
| Nuove misure sulla radiazione solare - A. AMERIO . . . . .                      | " 421    |

## Capitolo VI: LE TEORIE SULLA STRUTTURA DELLA MATERIA E SULLE RADIAZIONI.

|                                                                                                                        |          |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| Intorno ai nuovi indirizzi della teoria dei quanti - P. STRaneo . . .                                                  | pag. 435 |
| Über die Bedeutung der Stössvorgänge für das Verständnis<br>der Quantenmechanik - M. BORN . . . . .                    | " 443    |
| Zur Elektronentheorie der Metalle und des Volta - Effektes<br>nach der Fermi'schen Statistik - A. SOMMERFELD . . . . . | " 449    |
| Sugli invarianti adiabatici - T. LEVI-CIVITA . . . . .                                                                 | " 475    |
| Über elektrische Momente - P. DEBYE . . . . .                                                                          | " 515    |
| Der Einfluss der Temperatur auf die Röntgenstrahlinterfe-<br>renzen - M. v. LAUE . . . . .                             | " 533    |
| The Electrical State of a Star - A. S. EDDINGTON . . . . .                                                             | " 541    |
| La diffusion de la lumière par les atomes - H. A. KRAMERS . . .                                                        | " 545    |
| Il significato fisico della teoria dei quanti - G. GIANFRANCESCO . .                                                   | " 559    |
| The quantum postulate and the recent development of atomic<br>theory - N. BOHR . . . . .                               | " 565    |
| Discussione sulla comunicazione BOHR:                                                                                  |          |
| M. BORN . . . . .                                                                                                      | " 589    |
| H. A. KRAMERS . . . . .                                                                                                | " 591    |
| W. HEISENBERG . . . . .                                                                                                | " 593    |
| E. FERMI . . . . .                                                                                                     | " 594    |
| W. HEISENBERG . . . . .                                                                                                | " 597    |
| W. PAULI . . . . .                                                                                                     | " 598    |

## Capitolo VII: SEDUTA DI PAVIA - SINTESI DEI LAVORI COM- PIUTI E DEI PROBLEMI ATTUALI.

|                                                                                            |          |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| Discorso del Prof. O. ROSSI . . . . .                                                      | pag. 601 |
| Saluto ai Congressisti dato dal Prof. A. AMERIO . . . . .                                  | " 607    |
| Volta e le leggi della dilatazione e dei miscugli degli aeriformi<br>- A. AMERIO . . . . . | " 611    |
| Discorso del Prof. H. A. LORENTZ . . . . .                                                 | " 621    |
| Proposition pour des Congrès futurs. Clôture des travaux . . .                             | " 631    |

## Capitolo VIII: COMMEMORAZIONE UFFICIALE DI ALESSANDRO VOLTA IN CAMPIDOGLIO E CHIUSURA DEL CONGRESSO.

|                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| Discorso di G. MARCONI . . . . . | 637 |
|----------------------------------|-----|

**FINITO DI STAMPARE  
IL GIORNO X DICEMBRE MCMXXVIII  
NEGLI STABILIMENTI POLIGRAFICI RIUNITI  
IN BOLOGNA**



11/20/11-90

- LORIA GINO - *Curve sghembe speciali algebriche e trascendenti.*  
Volume Primo - *Curve algebriche.*  
Volume Secondo - *Curve trascendenti.*
- MAGGI GIAN ANTONIO - *Dinamica dei sistemi.* Lezioni sul calcolo del movimento dei corpi naturali. Seconda edizione.
- *Dinamica fisica.* Lezioni sulle leggi generali del movimento dei corpi naturali. Terza edizione.
- *Elementi di statica e teoria dei vettori applicati,* con una introduzione sul calcolo vettoriale.
- *Geometria del movimento.* Lezioni di Cinematica con un'appendice sulla Geometria della massa. Terza edizione riveduta e ritoccata.
- PASINI CLAUDIO - *Trattato di Topografia.* Quinta edizione.
- *Metodo dei minimi quadrati.* Appendice al trattato di Topografia.
- PINCHERLE SALVATORE - *Lezioni di algebra complementare dettate nella R. Università di Bologna e redatte per uso degli studenti.*  
Volume primo - *Analisi algebrica.*  
Volume secondo - *Teoria delle equazioni.*
- *Lezioni di calcolo infinitesimale.* Due volumi.
- *Gli elementi della teoria delle funzioni analitiche* - Parte prima.
- PINCHERLE SALVATORE e U. AMALDI - *Le operazioni distributive e le loro applicazioni alla analisi.*
- PIZZETTI PAOLO - *Trattato di Geodesia Teoretica.*
- PORRO FRANCESCO - *Trattato di astronomia* - Volume primo.
- QUESTIONI RIGUARDANTI LE MATEMATICHE ELEMENTARI, raccolte e coordinate da FEDERIGO ENRIQUES.  
Parte prima - *Critica dei principii.* Due volumi.  
Parte seconda - *I problemi classici della geometria e le equazioni algebriche.*  
Parte Terza - *Numeri primi e Analisi indeterminata. Massimi e minimi.*
- ROUSE BALL W. W. - *Compendio di storia delle matematiche.* Versione dall'inglese con aggiunte e modificazioni dei dottori DIONISIO GAMBIOLI e GIULIO PULITI, riveduta, corretta e accresciuta da GINO LORIA.  
Volume primo - *Le matematiche dall'antichità al rinascimento.*  
Volume secondo - *Le matematiche moderne sino ad oggi.*
- SCHIAPARELLI GIOVANNI - *Scritti sulla storia della astronomia antica.*  
Parte prima - *Scritti editi.* Tomo primo e secondo.  
Parte seconda - *Scritti inediti.* Tomo terzo.
- SEGRÈ ANGELO - *Metrologia e circolazione monetaria degli antichi.*
- SEVERI FRANCESCO - *Trattato di geometria algebrica.* Volume I - Parte I: Geometria delle serie lineari.
- TONELLI LEONIDA - *Fondamenti di calcolo delle variazioni.* Due volumi.
- TORRICELLI EVANGELISTA - *Opere editate in occasione del III centenario della nascita, col concorso del Comune di Faenza, da Gino Loria e Giuseppe Vassura.* Geometria - Lezioni accademiche - Meccanica - Scritti vari - Raccolta d'alcuni problemi - Carteggio scientifico. 4 volumi.

*Alla Casa è stata affidata la pubblicazione  
degli Atti del Congresso Internazionale dei Matematici  
(si accettano prenotazioni a condizioni di favore).*

---

*Chiedere Catalogo alla Casa Editrice N. Zanichelli - Bologna*

BIBLIOTECA DI OPERE SCIENTIFICHE

- AGOSTINI A. e BORTOLOTTI E. - *Esercizi di Geometria analitica*.  
Tre volumi.
- ARMELLINI GIUSEPPE - *Trattato di Astronomia Siderale*. Volume  
primo. Parte Generale.
- BELARDINELLI GIUSEPPE - *Esercizi di algebra complementare*, con  
oltre 700 questioni risolte e proposte.
- BERTINI EUGENIO - *Complementi di Geometria proiettiva*.
- BIANCHI LUIGI - *Lezioni di Geometria analitica*.  
— *Lezioni di geometria differenziale*. Terza edizione rifatta. Quattro  
volumi.
- *Lezioni sulla teoria dei gruppi continui finiti di trasformazioni*.
- *Lezioni sulla teoria dei numeri algebrici*.
- *Congruenze di sfere di Ribaucour e superficie di Peterson*.
- *Lezioni sulla teoria delle funzioni di variabile complessa e delle fun-  
zioni ellittiche*. Parte prima: Funzioni di variabile complessa.
- BORTOLOTTI ETTORE - *Lezioni di geometria analitica*. Due volumi.
- *Studi e ricerche sulla storia delle matematiche in Italia nei secoli XVI  
e XVII*.
- BURGATTI PIETRO - *Lezioni di meccanica razionale*. Terza edizione.
- BURGATTI PIETRO e RUGGERO ROGGI - *Problemi ed esercizi di  
meccanica razionale*.
- CASSINA UGO - *Calcolo numerico, con numerosi esempi e note storiche  
originali*.
- CASTELNUOVO GUIDO - *Spazio e tempo secondo le vedute di A.  
Einstein*.  
— *Calcolo delle probabilità*. Volume Primo e Secondo, seconda edizione  
riveduta.
- CIANI EDGARDO - *Lezioni di geometria proiettiva ed analitica*. Terza  
edizione riveduta e corretta.
- DONATI LUIGI - *Memorie e Note scientifiche*. Elasticità - Vettori -  
Elettrologia - Correnti Alternative - Argomenti vari.
- DUCATI ADRIANO - *Le onde corte nelle comunicazioni radioelettriche*.
- ENRIQUES FEDERIGO - *Lezioni di geometria proiettiva*. Quarta  
edizione.
- *Lezioni di geometria descrittiva*, pubblicate per cura del dott. UMBERTO  
CONCINA. Ristampa della seconda edizione.
- *Lezioni sulla teoria geometrica delle equazioni e delle funzioni alge-  
briche*, pubblicate per cura del dott. OSCAR CHISINI. Tre volumi.
- FERMI ENRICO - *Introduzione alla fisica Atomica*.
- FUBINI G. e CECI E. - *Geometria proiettiva differenziale*. In due  
Tomi.
- LÄMMEL RODOLFO - *I Fondamenti della Teoria della relatività*.
- LEVI-CIVITA TULLIO e UGO AMALDI - *Lezioni di meccanica razio-  
nale*.  
Volume Primo - Cinematica - Principi e Statica.  
Volume Secondo - Dinamica dei sistemi con un numero finito  
di gradi di libertà. Parte prima e seconda.
- *Compendio di Meccanica razionale*:  
Parte Prima - Cinematica - Principi e statica.  
Parte Seconda - Dinamica - Cenni di meccanica di sistemi  
continui.
- LEVI-CIVITA TULLIO - *Questioni di meccanica classica e relativista*.  
— *Fondamenti di Meccanica relativistica* redatti dal prof. E. PERSICO.

(Segue a pag. 3 di Copertina)



**RETURN PHYSICS LIBRARY****TO → 351 LeConte Hall****642-3122**

LOAN PERIOD 1

2

3

**1-MONTH**

4

5

6

ALL BOOKS MAY BE RECALLED AFTER 7 DAYS  
Overdue books are subject to replacement bills

**DUE AS STAMPED BELOW**

|                                   |  |  |
|-----------------------------------|--|--|
| <del>JUL 8 1983</del>             |  |  |
| <del>INTERLIBRARY LOAN</del>      |  |  |
|                                   |  |  |
|                                   |  |  |
|                                   |  |  |
|                                   |  |  |
| <del>JUN 9 1983</del>             |  |  |
| <del>UNIV. OF CALIF., BERK.</del> |  |  |
|                                   |  |  |
|                                   |  |  |
|                                   |  |  |
|                                   |  |  |
| <del>MAR 11 1985</del>            |  |  |
|                                   |  |  |
|                                   |  |  |

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKE

FORM NO. DD 25, 2.5m, 3/80 BERKELEY, CA 94720

U.C. BERKELEY LIBRARIES



C032801219

ATR

(407-555-5555)

Phy 101

UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY



